

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 30 日 (30.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/008679 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 6/92, A41D 3/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07282
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-219934 2001 年 7 月 19 日 (19.07.2001) JP
特願2001-221673 2001 年 7 月 23 日 (23.07.2001) JP
特願2001-232238 2001 年 7 月 31 日 (31.07.2001) JP
特願2001-287187 2001 年 9 月 20 日 (20.09.2001) JP
特願2002-26533 2002 年 2 月 4 日 (04.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 増田 敏幸 (MASUDA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒676-0806 兵庫県 高砂市 米田町塩市 2 0-1 2 Hyogo (JP). 志賀 豊彦 (SHIGA, Toyohiko) [JP/JP]; 〒674-0084 兵庫県 明石市 魚住町西岡 4 3 1-3 Hyogo (JP). 小脇 敏弘 (KOWAKI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5-2-2 3 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 2 2 号 NS ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, JP, KR, US, ZA.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER BASED FIBER AND ARTIFICIAL HAIR USING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリエステル系繊維およびそれを用いた人工毛髪

(57) Abstract: A polyester based fiber which is prepared by subjecting a composition obtained by melting and kneading a polyalkylene terephthalate or a copolymerized polyester containing a polyalkylene terephthalate as a primary component (A), a polyarylate (B) and a phosphite type compound (C) to a melt spinning, to form a fiber. In the above melting and kneading, the component (C) suppresses the transesterification of the components (A) and (B), which results in the formation of irregularities on the surface of the fiber due to the presence of (B) component, leading to the occurrence of matting effect and the control of the degree of gloss in the resultant artificial hair, together with the retention of excellent heat resistance, fiber properties such as high tensile strength and elongation, and good setting characteristics which are inherent in a conventional polyester fiber; and an artificial hair using the polyester based fiber.

[続葉有]

WO 03/008679 A1



(57) 要約:

本発明の目的は、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、セット性に優れ、繊維のつやがコントロールされたポリエステル系繊維およびそれを用いた人工毛髪を提供すること、および、ポリエステル系繊維およびそれを用いた人工毛髪の製造方法に関する。ポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル（A）、ポリアリレート（B）およびホスファイト系化合物（C）を溶融混練して得られる組成物を用い溶融紡糸して繊維化することにより達成される。溶融混練した場合、（C）成分のエステル交換反応抑制効果により、（A）成分と（B）成分がエステル交換反応を起こさず、耐熱性、繊維物性の低下もなく、繊維表面に凹凸が形成されることでつや消し効果が発現する。

明 細 書

ポリエステル系繊維およびそれを用いた人工毛髪

技術分野

本発明は、ポリエステル、ポリアリレートおよびホスファイト系化合物を熔融混練して得られる組成物から形成されたポリエステル系繊維およびそれを用いた人工毛髪に関する。

さらに、ポリエステル系繊維およびそれを用いた人工毛髪の製造方法に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルからなる繊維は、高融点、高弾性率で優れた耐熱性、耐薬品性を有していることから、カーテン、敷物、衣料、毛布、シーツ地、テーブルクロス、椅子張り地、壁装材、人工毛髪、自動車内装資材、屋外用補強材、安全ネットなどに広く使用されている。

かつら、ヘアーウィッグ、付け毛、ヘアーバンド、ドールヘアーなどの頭髮製品においては、従来、人毛、人工毛髪（モダクリル、ポリ塩化ビニル繊維）などが使用されてきた。

しかし、人毛の提供は困難になってきており、人工毛髪の重要性が高まってきた。人工毛髪素材として、難燃性の特長を生かしてモダクリルが多く使用されてきたが、耐熱温度の点では不充分であった。近年、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルを主成分とする繊維が、その優れた抗張力、耐熱性、セット保持性の良さの点から人工毛髪用繊維として使用されるようになってきた。

人工毛髪用繊維としては、易セット性、セット保持性、櫛通り性、光による退色が少ないなどの特性のほか、特に人毛に近い適度なつや消し性と色が必要とされるが、常法で製糸したポリエステル繊維そのままでは糸表面が平坦で、かつ光の屈折率が繊維軸方向で1.72、繊維軸と直交する方向（径方向）でも1.54と高いため、光の反射が強く、表面光沢が高くなり、人工毛髪に適用することができない。

この点を改良するため、従来よりポリエステル繊維表面のつや消し技術の提案が行なわれてきた。例えばポリエステル繊維の表面に多数の擦過傷を生じさせて粗面化し、つや消しを施した人工毛髪を得る方法が知られている。しかしながら、この方法により得られたつや消し繊維は繊維表面に生じた擦過傷のために繊維の強度が低下するという欠点を有していた。また、特開昭63-12716号公報には酸化珪素を主成分とする微粒子などを含有するポリエステル系繊維をアルカリ性水溶液で処理し、繊維表面に特定の微細な凹凸を形成させた人工毛髪用ポリエステル繊維およびその製造方法が開示されている。

しかしながら、この方法で得られた繊維は表面の凹凸が微細、かつ均一過るためにつや消し状態が不十分で、斜め方向からの光を受けたときに強い光の反射を示すことが認められ、人工毛髪としての使用が制約されていた。また、充分なつや消し効果を得るために、無機微粒子の含有量を増量し、繊維表面の凹凸のサイズを大きくしたり、数を増やしたりすると、原料であるポリエステル中に多くの微粉末を混入させることになり、紡糸した繊維の強度が、含有させる微粉末の量に比例して劣化するということが経験上から一般的に言われている。人工毛髪の強度はかつらの耐久性に関与し、弱いと耐久性が低下する。

一方、繊維表面につや消しに影響する無機物質を含有させずに凹凸を付与する手段として、ポリエステル系繊維にプラズマ光を当てる方法が知ら

れている。しかしながら、該方法においては、大きく分けて原糸を形成するための紡糸工程と、原糸の外表面に凹凸部を形成するプラズマ加工工程と、凹部を有する原糸に人工毛の色を付与するための染色工程との3段階の工程が必要となり、生産性が低い。また、現状では各工程の処理時間が著しく異なるため、各工程間の調整が容易でなく、生産管理が容易でない。その結果、均一の品質を有する人工毛髪を安定的に高い生産性で得ることができないという欠点がある。

さらに、ポリエチレンテレフタレートを代表とするポリエステルからの繊維は、可燃性素材であるため、耐燃性が不十分である。

従来、ポリエステル繊維の耐燃性を向上させようとする試みは種々なされており、たとえばリン原子を含有する難燃性モノマーを共重合させたポリエステルからの繊維にする方法や、ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法などが知られている。

前者の難燃性モノマーを共重合させる方法としては、たとえば、リン原子が環員子となっていて熱安定性の良好なリン化合物を共重合させる方法（特公昭55-41610号公報）、また、カルボキシホスフィン酸を共重合させる方法（特公昭53-13479号公報）、ポリアリレートを含むポリエステルにリン化合物を配合または共重合させる方法（特開平11-124732号公報）などが提案されている。

一方、後者の難燃剤を含有させる方法としては、ポリエステル繊維に、微粒子のハロゲン化シクロアルカン化合物を含有させる方法（特公平3-57990号公報）、臭素原子含有アルキルシクロヘキサンを含有させる方法（特公平1-24913号公報）、リン系難燃剤とトリアジン系化合物を含有するポリエステル系樹脂組成物からポリエステル繊維を形成する方法（特開平11-335927号公報）、熱可塑性樹脂に高分子ポリホスフェートを配合した組成物を用いる方法（特開平8-120180号公

報)などが提案されている。

前記難燃化技術を人工毛髪に適用したものとしては、たとえばリン化合物を共重合させたポリエステル繊維が提案されている(特開平3-27105号公報、特開平5-339805号公報など)。

しかしながら、人工毛髪には高い耐燃性が要求されるため、これらの共重合ポリエステル繊維を人工毛髪に使用するには、その共重合量を多くしなければならず、その結果、ポリエステルの耐熱性が大幅に低下し、熔融紡糸が困難になったり、火炎が接近した場合、着火・燃焼はしないが、熔融・ドリップするという別の問題が発生する。

このような、リン化合物を共重合させた場合に顕著な「ドリップ消火」は、人工毛髪用途においては好ましくないものである。

一方、ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法では、十分な耐燃性を得るために、含有処理温度を150℃以上の高温にすることが必要であったり、含有処理時間を長時間にする必要があったり、あるいは大量の難燃剤を使用しなければならないといった問題があり、繊維物性の低下や生産性の低下、製造コストがアップするなどの問題が発生する。

このように、従来のポリエステルの耐熱性、強伸度などの繊維物性を維持し、難燃性、耐ドリップ性およびセット性に優れ、適度につや消しされた人工毛髪はいまだ得られていないのが現状である。また、人工毛髪を効率よく、低コストで製造する方法が望まれている。

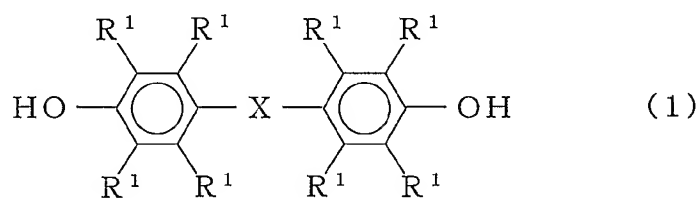
発明の開示

本発明は、(A) ポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの一種以上からなるポリエステル、(B) ポリアリレートおよび(C) ホスファイト系化合物を含む組成物からなるポリエステル系繊維に関する。

ポリエステル（A）とポリアリレート（B）成分の重量比が、（A）／（B）＝90／10～70／30であり、ポリエステル（A）およびポリアリレート（B）成分の合計100重量部に対して、ホスファイト系化合物（C）の添加量が0.05～5重量部であることが好ましい。

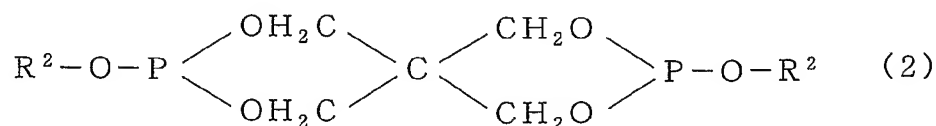
ポリエステル（A）が、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選択される少なくとも1種のポリマーであることが好ましい。

ポリアリレート（B）が、テレフタル酸およびその誘導体とイソフタル酸およびその誘導体の混合物と一般式（1）：



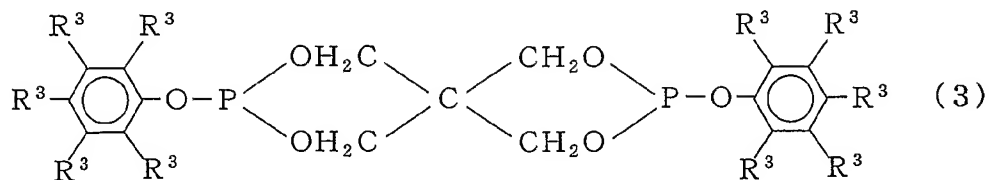
（式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1,3-フェニレンジイソプロピリデン基または1,4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。）で表されるビスフェノール化合物とから得られるポリアリレートである請求の範囲第1項記載のポリエステル系繊維。

ホスファイト系化合物（C）が、トリアルキルホスファイト類、トリアリルホスファイト類、アルキルアリルホスファイト類および一般式（2）～（5）：

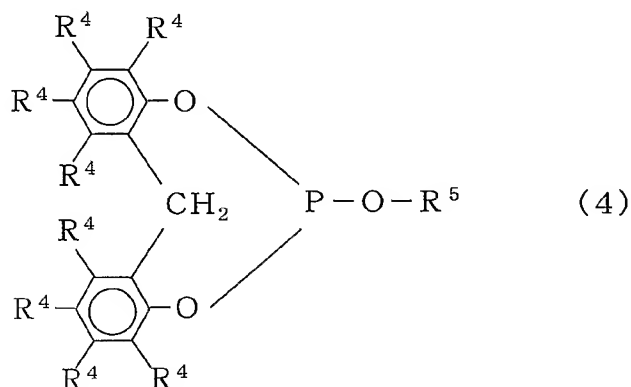


（式中、 R^2 は炭素数4～20の直鎖または分岐を有する炭化水素基であ

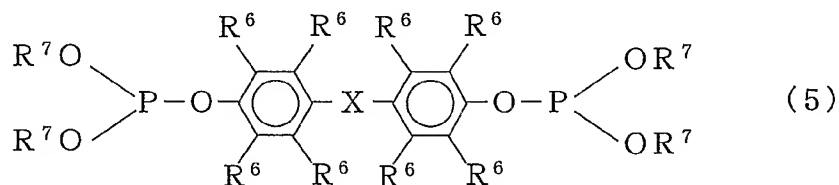
り、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい)、



(式中、 R^3 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい)、



(式中、 R^4 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^5 は炭素数4～20の炭化水素基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基である。)、



(式中、 R^6 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^7 は炭素数4～20の炭化水素基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 X はメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1,

3-フェニレンジイソプロピリデン基または1,4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。)で表されるホスファイト系化合物よりなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

ポリエステル(A)中にポリアリレート(B)が直径0.1~15 μ m、短径0.05~10 μ mの大きさで分散していることが好ましい。

二軸押出機を用いて、混練温度が240~310℃で、Q/Rが0.2~2.0の条件で、前記(A)成分、(B)成分、および(C)成分を熔融混練することが好ましい。

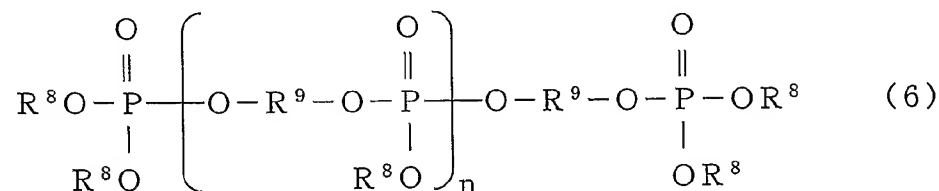
さらに、本発明は、前記組成物が、難燃剤を含むポリエステル系繊維に関する。

難燃剤が、リン系難燃剤(D)であることが好ましい。

ポリエステル(A)とポリアリレート(B)成分の重量比が、(A)/(B)=90/10~70/30であり、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して、リン系難燃剤(D)の添加量がリン原子量換算で0.05~10重量部であることが好ましい。

前記(D)成分が、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物および縮合リン酸エステル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

前記(D)成分が、一般式(6)：



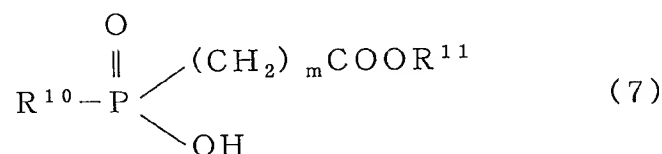
(式中、R⁸は1価の芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、

それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^9 は2価の芳香族炭化水素基であり、2個以上含まれる場合、それらは同一であってもよく異なってもよい、 n は0～15を示す)で表わされる縮合リン酸エステル化合物であることが好ましい。

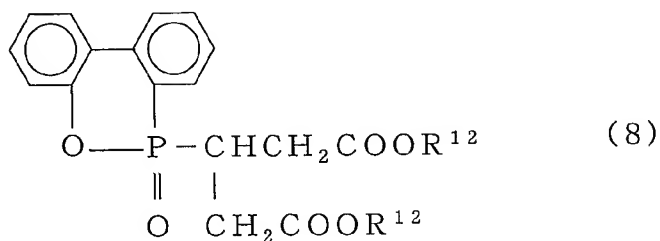
さらに本発明は、前記難燃剤が、反応型リン系難燃剤であるポリエステル系繊維に関する。

前記(A)成分が、反応型リン系難燃剤が共重合された熱可塑性共重合ポリエステルであることが好ましい。

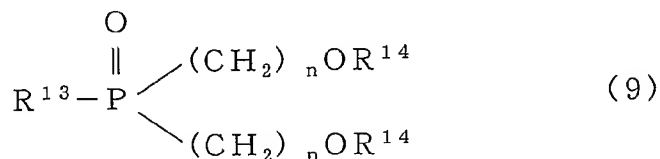
前記反応型リン系難燃剤が、一般式(7)～(12)：



(式中、 R^{10} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 R^{11} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、 m は1～11の整数を示す)、

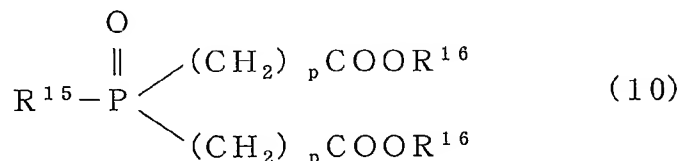


(式中、 R^{12} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい)、

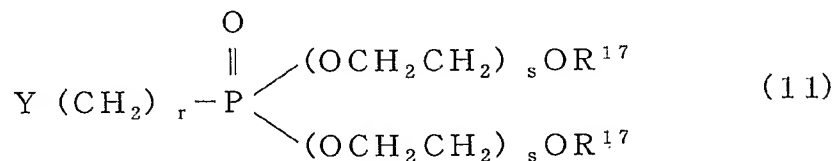


(式中、 R^{13} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～1

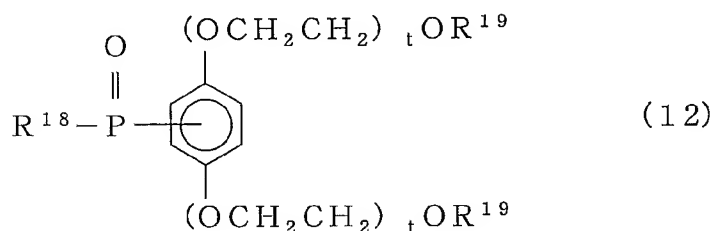
2 の芳香族炭化水素基、 R^{14} は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 n は 1 ～ 12 の整数を示す)、



(式中、 R^{15} は炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基または炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基、 R^{16} は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 p は 1 ～ 11 の整数を示す)、



(式中、 R^{17} は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 Y は水素原子、メチル基または炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基、 r 、 s はそれぞれ 1 ～ 20 の整数を示す)、



(式中、 R^{18} は炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基または炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基、 R^{19} は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 t は 1 ～ 20 の整数を示す) で表されるリン含有化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

さらに、前記組成物をギアポンプと紡糸ノズルを有する押出機を用いて直接熔融紡糸するポリエステル系繊維の製造方法に関する。

繊維表面に微細な突起を有していることが好ましい。

前記突起の長径が $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、短径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、高さが $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、繊維表面 $100 \mu\text{m}^2$ あたり少なくとも1個の突起が存在することが好ましい。

前記ポリエステル系繊維からなる難燃性ポリエステル系繊維が好ましい。

前記ポリエステル系繊維からなる人工毛髪が好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、ポリエステル(A)、ポリアリレート(B)およびホスファイト系化合物(C)を含む組成物からなるポリエステル系繊維の表面を表わす写真である。

図2は、ポリアリレート(B)およびホスファイト系化合物(C)を含まないポリエステル(A)からなるポリエステル系繊維の表面を表わす写真である。

図3は、ポリエステル(A)、ポリアリレート(B)ホスファイト系化合物(C)およびリン系難燃剤(D)を含む組成物からなるポリエステル系繊維の表面を表わす写真である。

図4は、反応型リン系難燃剤が共重合された熱可塑性共重合ポリエステル(A)、ポリアリレート(B)およびホスファイト系化合物(C)を含む組成物からなるポリエステル系繊維の表面を表わす写真である。

図5は、ポリエステル(A)、ポリアリレート(B)、ホスファイト系化合物(C)およびリン系難燃剤(D)を含む組成物からなるポリエステル系樹脂ペレットの断面を表わす写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリエステル系繊維は、(A) ポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの一種以上からなるポリエステル、(B) ポリアリレートおよび(C) ホスファイト系化合物を含む組成物からなるポリエステル系繊維である。

本発明において、ポリエステル(A)は、繊維形成のベースポリマーとして使用される成分であり、ポリアリレート(B)は、耐ドリップ性改善および難燃性向上のために使用される成分であり、ホスファイト系化合物(C)は、(A)成分と(B)成分のエステル交換を抑制するために使用される成分である。このような成分を熔融混練して得られる組成物は、(A)成分中に(B)成分が分散した海島構造を有しており、熔融紡糸して繊維にした場合、繊維表面に微細な突起を有するポリエステル系繊維が得られる。

本発明で用いられるポリエステル(A)に含まれるポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルとしては、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレートおよび／またはこれらのポリアルキレンテレフタレートを主成分とし、少量の共重合成分を含有する共重合ポリエステルがあげられる。

これらのなかでも、耐熱性、機械的性質、入手の容易性、コストの点で、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

前記主成分とするとは、80モル%以上含有することをいう。

前記共重合成分としては、たとえばイソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、

ピロメリット酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの多価カルボン酸、それらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸、その誘導体、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、4-ヒドロキシ安息香酸、 ϵ -カプロラクトンなどがあげられる。

前記共重合ポリエステルは、通常、主体となるテレフタル酸および／またはその誘導体（例えばテレフタル酸メチル）と、アルキレングリコールとの重合体に少量の共重合成分を含有させて反応させることにより製造するのが、安定性、操作の簡便性の点から好ましい。また、主体となるテレフタル酸および／またはその誘導体（例えばテレフタル酸メチル）と、アルキレングリコールとの混合物に、さらに少量の共重合成分であるモノマーまたはオリゴマー成分を含有させたものを重合させることにより製造してもよい。

前記共重合ポリエステルは、主体となるポリアルキレンテレフタレートの主鎖および／または側鎖に前記共重合成分が重縮合していればよく、共重合の仕方などに特別な限定はない。

また、ポリエステル（A）の重縮合触媒は、溶融混練により得られる組成物の安定性の点から、ゲルマニウム系触媒が好ましく、アンチモン系触媒などを使用すると、溶融混練や溶融紡糸時に、樹脂の分解が起こったり、糸切れを引き起こしたりすることがある。

前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルの具体例としては、例えばポリエチレンテレフタレートを主体とし、イソフ

タル酸および／またはその誘導体（例えば、イソフタル酸メチル）、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1，4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなどがあげられる。これらの共重合ポリエステルのなかでは、耐熱性、製造の容易さの点で、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1，4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステルが好ましい。

前記ポリアルキレンテレフタレートおよび共重合ポリエステルは、1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、共重合ポリエステル（ポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1，4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなど）が好ましい。共重合ポリエステルとしては、たとえばポリエチレンテレフタレートを主体とし、ビスフェノールAのエチレングリコールエーテルを共重合したポリエステル、1，4-シクロヘキサンジメタノールを共重合したポリエステル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルを共重合したポリエステルなどがあげられる。これらを2種以上混合したものも好ましい。

また、ポリエステル（A）として、リサイクル使用のポリエチレンテレフタレート、すなわち使用済みのPETボトルを回収し、洗浄、フレーク状に粉碎し、含水量を100ppm以下に乾燥したものも使用できる。

ポリエステル（A）成分の固有粘度としては、0.5～1.4、さらには0.6～1.2であるのが好ましい。固有粘度が0.5未満の場合、得

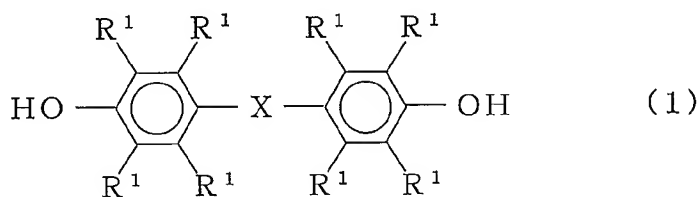
られる繊維の機械的強度が低下する傾向が生じ、1.4を超えると、分子量の増大に伴い熔融粘度が高くなり、熔融紡糸が困難になったり、繊維が不均一になり、さらに、形成された繊維のヤング率が大きくなり、硬くなったりする傾向がある。

ポリアリレート (B) は、前述のごとく、耐ドリップ性改善および難燃性向上のために使用される成分であり、熔融粘度が高く、難燃性を有する樹脂である。(B) 成分が熔融粘度が高く、(A) 成分中に分散することにより、耐ドリップ性が向上する。

(B) 成分は、芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジオール成分とからなる全芳香族ポリエステルであり、界面重合法、溶液重合法、熔融重合法のいずれの方法で製造したものでもよい。

(B) 成分の製造に用いられる前記芳香族ジカルボン酸成分としては、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸などの多価カルボン酸、それらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸およびその誘導体などがあげられる。

また、(B) 成分の製造に用いられる前記芳香族ジオール成分としては、例えば一般式 (1)：



(式中、R¹は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1,

3-フェニレンジイソプロピリデン基または1, 4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す)で表される2価フェノール類、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシルビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテルなどがあげられる。

ここで、 R^1 の炭素数は1~4がさらに好ましい。 R^1 の炭素数が10を超えると反応性が低下し、重合度が低くなる傾向がある。また、Xは合

成の容易さ、コストの点で、メチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基が好ましい。

前記のごとき芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジオール成分とからなるポリアリレート（B）としては、イソフタル酸および／またはその誘導体とテレフタル酸および／またはその誘導体の混合物と、一般式（1）で表される化合物から選ばれる1種以上とから得られるポリアリレートであるのが、耐熱性、機械特性の点から好ましい。

イソフタル酸および／またはその誘導体とテレフタル酸および／またはその誘導体の使用比率は、10／90～90／10が好ましく、20／80～80／20がより好ましい。イソフタル酸および／またはその誘導体の使用比率が10より少ないと耐熱性は向上するが、非常に脆くなり、機械的性質が低下する傾向があり、90を超えると耐熱性、機械的性質が低下する傾向がある。

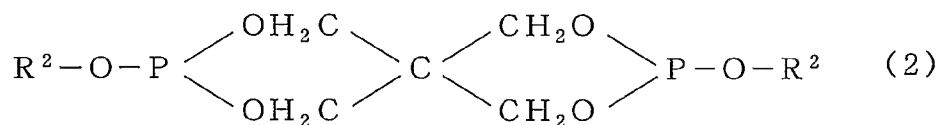
前記のごときポリアリレート（B）の固有粘度としては、0.5～1.4、さらに0.6～1.2であるのが好ましい。固有粘度が0.5未満の場合、得られる繊維の機械的性質が低下する傾向が生じ、1.4を超えると、分子量の増大に伴い熔融粘度が高くなり、熔融紡糸が困難になったり、織度が不均一になり、繊維表面の突起が多くなり、つやが消えすぎたりする傾向がある。

ポリアリレート（B）の具体例としては、例えばビスフェノールA、テレフタル酸およびその誘導体、イソフタル酸およびその誘導体から得られるポリアクリレート、レゾルシノール、テレフタル酸およびその誘導体、イソフタル酸およびその誘導体から得られるポリアリレート、ピフェノール、テレフタル酸およびその誘導体、イソフタル酸およびその誘導体から得られるポリアリレートなどがあげられる。これらの（B）成分の具体例のうち、ポリアルキレンテレフタレート中での分散性、入手の容易性、コ

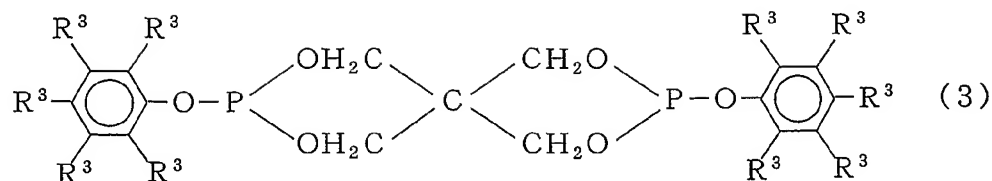
ストの点で、ビスフェノールA、テレフタル酸およびその誘導体、イソフタル酸およびその誘導体から得られるポリアリレートが好ましい。

本発明の組成物は、ポリエステル（A）相が海で、ポリアリレート（B）相が島になる海島構造をとっている。（A）成分と（B）成分の2成分を熔融混練すると、エステル交換反応が起こり得るため、それを抑制するために混練時間を短くした場合には、均一で微細に分散しなかったり、逆に、十分な混練時間を取った場合には、エステル交換反応が起こり、均一に混ざり合ったりして、（B）成分が分散した海島構造が形成されにくくなる。それゆえ、（B）成分の分散を推進し、エステル交換反応を抑制するために、エステル交換反応を抑制する能力のある化合物を使用するのが好ましい。このような化合物として、ホスファイト系化合物（C）を用いるのが、エステル交換抑制効果の点から好ましい。

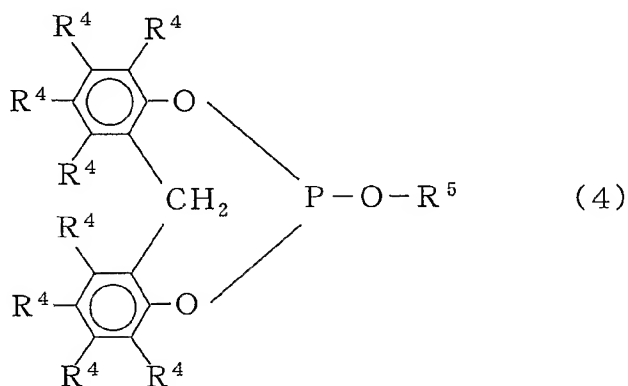
（C）成分としては、たとえばトリアルキルホスファイト類、トリアリルホスファイト類、アルキルアリルホスファイト類および一般式（2）～（5）：



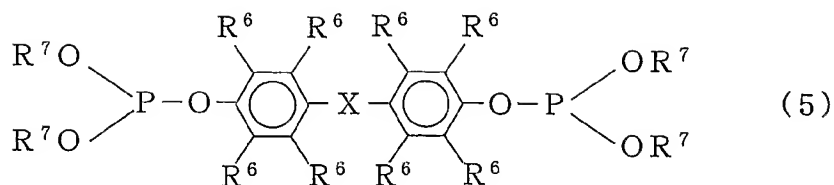
式中、 R^2 は炭素数4～20の直鎖または分岐を有する炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^2 の炭素数は4～14がより好ましく、炭素数が4より少ないと、耐熱性、耐加水分解性が低下し、20を超えるとリン原子含有率が低下するため、エステル交換抑制効果が減少する傾向がある。



ここで、 R^3 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。 R^3 の炭素数は1～4がより好ましく、炭素数が10を超えるとリン原子含有率が低下するため、エステル交換抑制効果が減少する傾向がある。



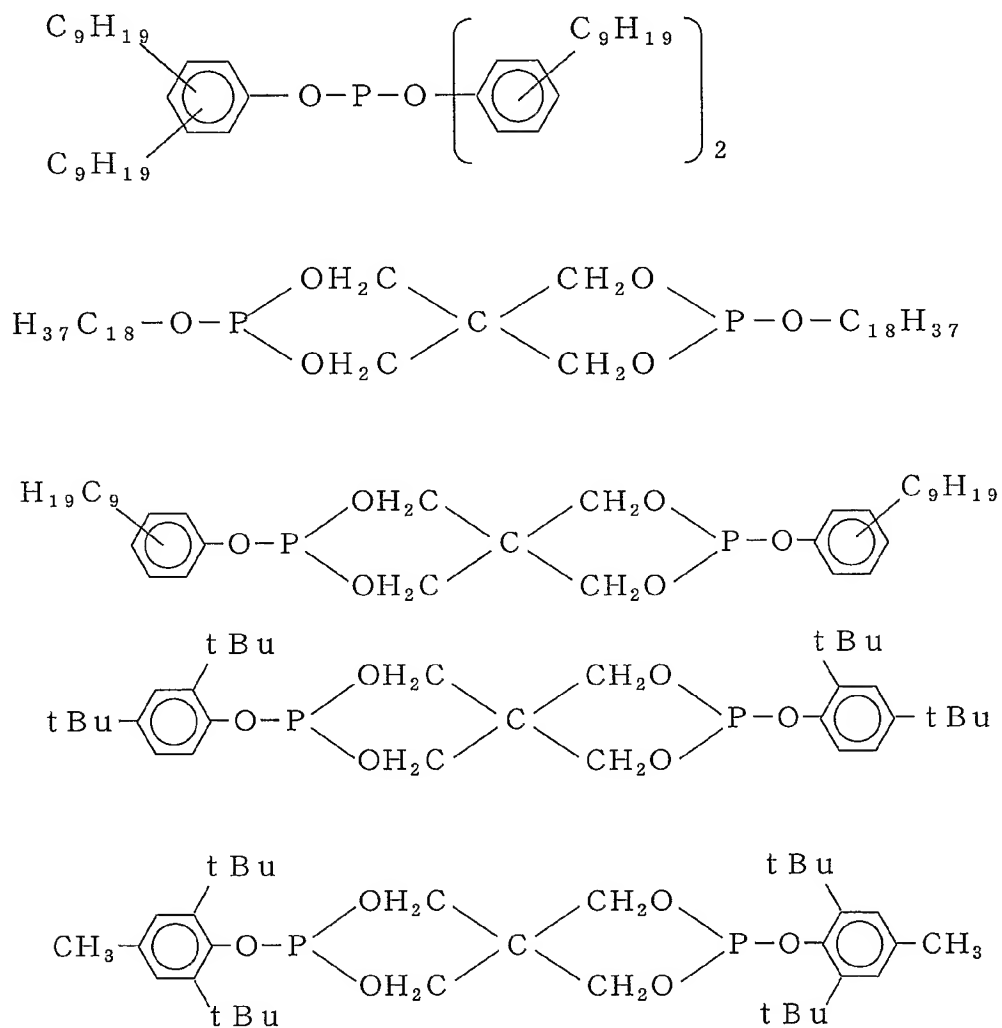
ここで、 R^4 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。 R^5 は炭素数4～20の炭化水素基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基である。 R^4 の炭素数は1～4がより好ましく、炭素数が10を超えるとリン原子含有率が低下するため、エステル交換抑制効果が減少する傾向がある。 R^5 の炭化水素基の炭素数は4～14がより好ましく、炭素数が4より少ないと、耐熱性、耐加水分解性が低下し、20を超えるとリン原子含有率が低下するため、エステル交換抑制効果が減少する傾向がある。 R^5 の芳香族炭化水素基の炭素数は6～14がより好ましく、炭素数が6より少ないと、化合物が不安定となり、合成が難しく、20を超えるとリン原子含有率が低下するため、エステル交換抑制効果が減少する傾向がある。

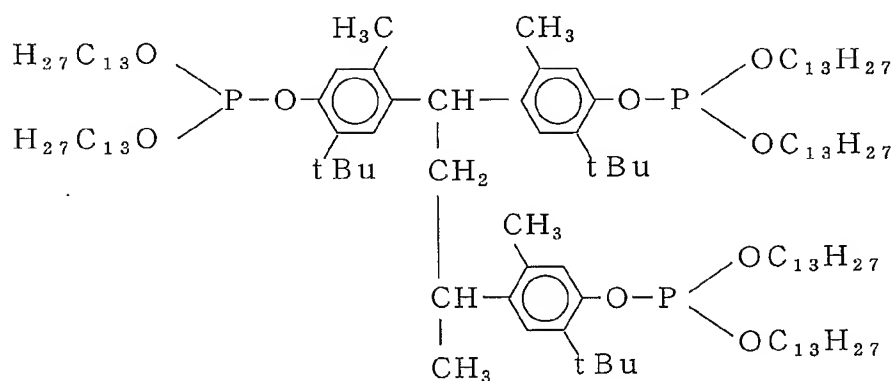
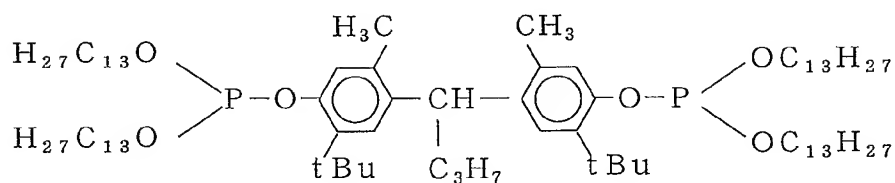
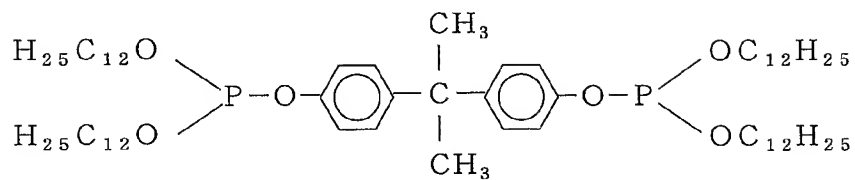
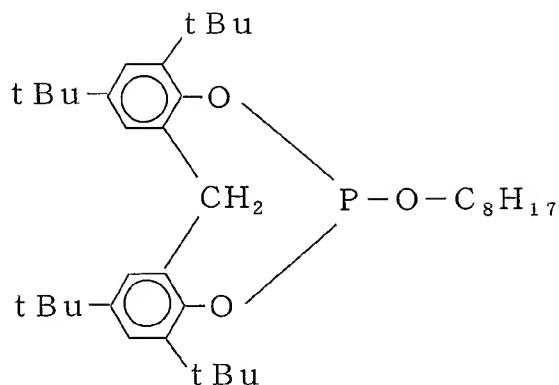


ここで、式中、 R^6 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。 R^7 は炭素数4～20の炭化水素基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 X はメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1,3-フェニレンジイソプロピリデン基または1,4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す)で表されるホスファイト系抗酸化剤などのホスファイト化合物があげられる。 R^6 の炭素数は1～4がより好ましく、炭素数が10を超えるとリン原子含有率が低下するため、エステル交換抑制効果が減少する傾向がある。 R^7 の炭化水素基の炭素数は4～14がより好ましく、炭素数が4より少ないと、耐熱性、耐加水分解性が低下し、20を超えるとリン原子含有率が低下するため、エステル交換抑制効果が減少する傾向がある。 R^7 の芳香族炭化水素基の炭素数は6～14がより好ましく、炭素数が6より少ないと、化合物が不安定となり、合成が難しく、20を超えるとリン原子含有率が低下するため、エステル交換抑制効果が減少する傾向がある。 X は合成の容易さ、コストの点で、メチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基が好ましい。

ホスファイト系化合物(C)である前記トリアルキルホスファイト類、トリアリルホスファイト類、アルキルアリルホスファイト類および一般式(2)～(5)で表されるホスファイト系抗酸化剤などのホスファイト系化合物の具体例としては、たとえば、トリオクチルホスファイト、トリデカニルホスファイトなどのトリアルキルホスファイト類、トリフェニルホ

スファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4－ジ（*t*－ブチル）フェニル）ホスファイト、トリアリルホスファイト類、ジデカニルフェニルホスファイト、デカニルジフェニルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイトなどのアルキルアリルホスファイト類、式：





で表される化合物を含む一般式 (2) ~ (5) で表されるホスファイト系抗酸化剤などが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、一般式 (2) ~ (5) で表

されるホスファイト系抗酸化剤が、(A)成分と(B)成分とのエステル交換抑制効果の点から好ましい。

(A)成分のポリエステルと(B)成分のポリアリレートとの使用割合は、重量比で(A)/(B) = 90/10 ~ 70/30、さらには88/12 ~ 75/25であるのがより好ましい。(A)成分の割合が上記範囲を超えると、繊維表面の凹凸が小さく少なくなるため、つや消し効果が十分に得られにくくなり、一方、上記範囲より少ないと、エステル交換反応を抑制することが困難になるため、機械的性質の低下やつや消し効果が十分に得られにくくなったり、熔融粘度が高くなりすぎ、熔融紡糸が困難になったりしやすくなる傾向がある。

(C)成分のホスファイト系化合物は、(A)/(B) = 90/10 ~ 70/30であり、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して、0.05 ~ 5重量部、さらには0.1 ~ 3重量部添加するのが好ましい。(C)成分の添加量が0.05重量部未満の場合、エステル交換反応を抑制できにくくなるため、機械的性質の低下やつや消し効果が得られにくくなり、5重量部を超えると、耐熱性や繊維の機械的性質が低下したり、熔融粘度の低下により熔融紡糸加工に糸切れを起こしやすくなり、工程が不安定になる傾向がある。

さらに、前記組成物が、難燃剤を含むことが好ましい。

前記難燃剤が、リン系難燃剤(D)であることが好ましい。

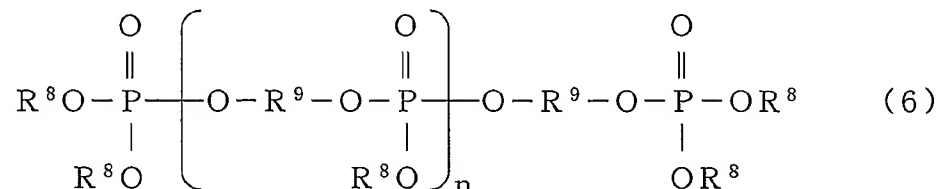
難燃剤に、リン系難燃剤(D)を用いることは低毒性の点で好ましい。

本発明に用いられるリン系難燃剤(D)にはとくに限定はなく、一般に用いられているリン系難燃剤であれば使用することができる。

(D)成分としては、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物および縮合リン

酸エステル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

縮合リン酸エステル化合物としては、たとえば一般式(6)：

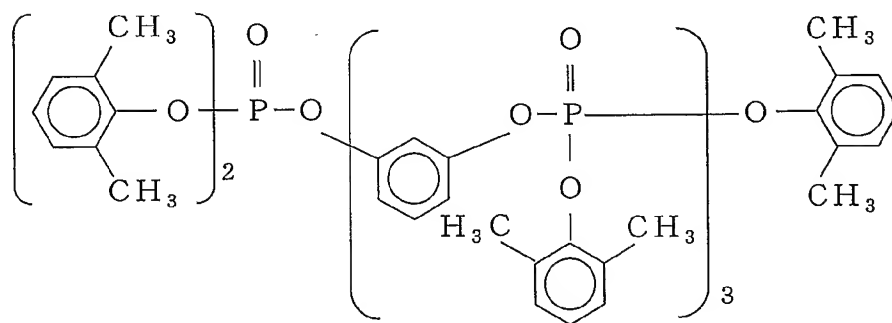
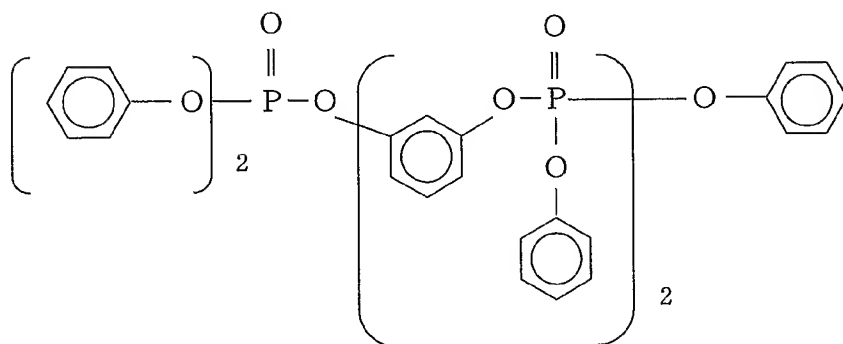
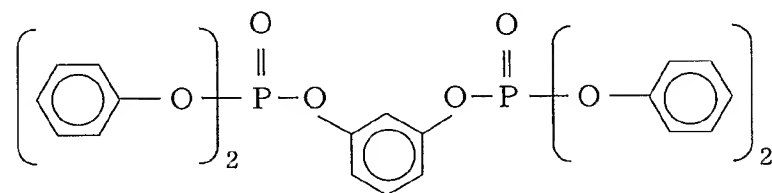
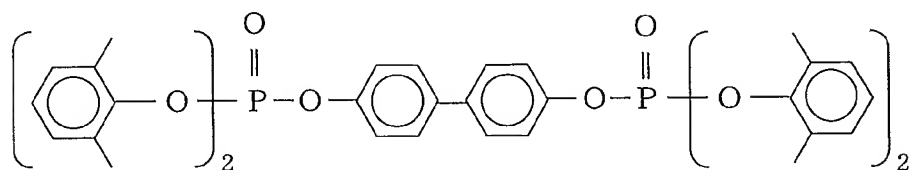
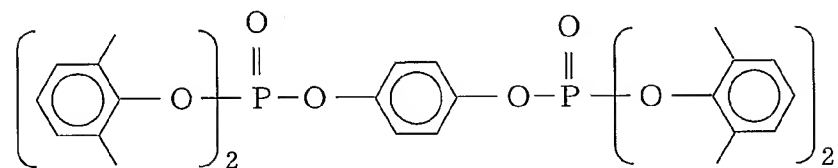
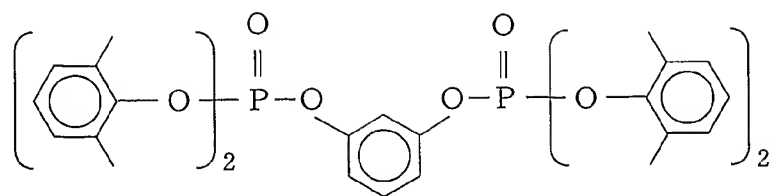


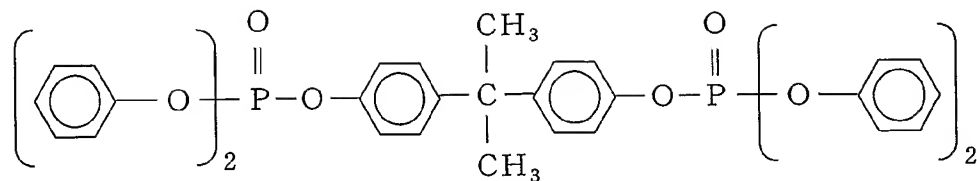
(式中、 R^8 は1価の芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^9 は2価の芳香族炭化水素基であり、2個以上含まれる場合、それらは同一であってもよく異なってもよい、 n は0～15を示す)

で表わされる縮合リン酸エステル系化合物があげられる。これらは1種で使用してもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは一般式(6)で表わされる縮合リン酸エステル系化合物であるのが好ましい。

リン系難燃剤(D)の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリネフチルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどのほか、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールAポリクレジルホスフェート、ハイドロキノンポリ(2, 6-キシリル)ホスフェート

などや、式：





で表わされる化合物を含む一般式（６）で表わされる縮合リン酸エステル系化合物があげられる。なかでも、耐熱性、耐加水分解性、繊維物性への影響が少ない点で、一般式（６）で表わされる縮合リン酸エステル系化合物が好ましい。

（Ｄ）成分のリン系難燃剤は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の重量比が、（Ａ）／（Ｂ）＝９０／１０～７０／３０であり、（Ａ）成分および（Ｂ）成分の合計１００重量部に対して、（Ｄ）成分がリン原子量換算で０．０５～１０重量部、さらには０．１～８重量部添加することが好ましい。（Ｄ）成分の添加量が０．０５重量部未満の場合、難燃効果が得られにくくなり、１０重量部を超える場合、機械的特性が損なわれやすくなる傾向がある。

前記難燃剤が、反応型リン系難燃剤であることが好ましい。

難燃剤に、反応型リン系難燃剤を用いることは熱処理、アイロンセットなどの加熱時のブリードアウトを抑制する点で好ましい。

前記（Ａ）成分が、反応型リン系難燃剤が共重合された熱可塑性共重合ポリエステル（Ａ）であることが好ましい。

本発明において熱可塑性共重合ポリエステル（Ａ）は、繊維形成のベースポリマーとして使用される成分であり、共重合成分として含まれる反応型リン系難燃剤は、難燃性付与のために使用されている。

本発明で用いられる反応型リン系難燃剤を共重合した熱可塑性共重合ポリエステル（Ａ）において、反応型リン系難燃剤以外のポリエステル成分は限定されず、熱可塑性ポリエステルを形成する一般的な成分と反応型リ

ン系難燃剤を共重合して得られるポリエステルである。好ましくは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、グリコールまたはそのエステル形成性誘導体と、反応型リン系難燃剤を重縮合して得られる共重合ポリエステルであり、これらと少量の共重合が可能な他の成分を含んでいてもよい。

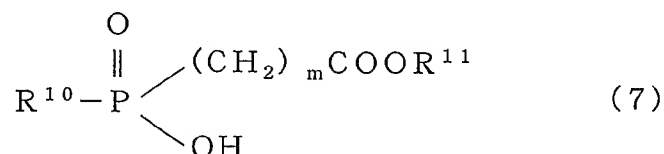
芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸などのジカルボン酸、およびそれらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸、およびその誘導体などが挙げられる。なかでも、反応性、耐熱性、機械的性質、入手の容易さ、コストの点で、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびそれらの誘導体が好ましい。

グリコールまたはそのエステル形成性誘導体としては、たとえば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびそれらの誘導体などが挙げられる。なかでも、反応性、入手の容易さ、コストの点で、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールおよびそれらの誘導体が好ましい。

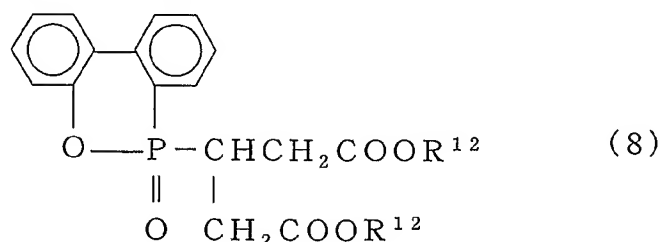
また、上記ジカルボン酸類およびグリコール類と少量の共重合が可能な成分として、たとえば、トリメリット酸、ピロメリット酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの多価カルボン酸およびそれらの誘導体、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、4-ヒドロキシ安息香酸、 ϵ -カプロラク

トンなどが挙げられる。

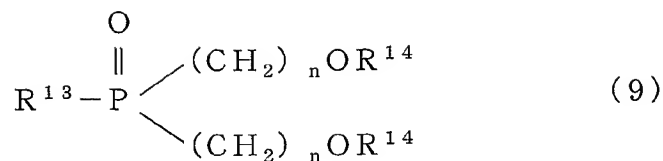
反応型リン系難燃剤としては、上記ジカルボン酸類、グリコール類と共重合可能なものであり、難燃性を付与するものであれば特に限定されず、例えば、一般式（7）～（12）：



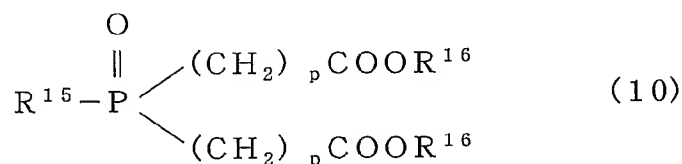
（式中、 R^{10} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 R^{11} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、 m は1～11の整数を示す、 R^{10} の脂肪族炭化水素基の炭素数は1～8がより好ましい。炭素数が20を超えるとリン原子含有率が低下するため、難燃性を得るには共重合量を増やす必要があり、耐熱性、機械的性質、耐ドリップ性が低下する傾向がある。また、 R^{10} の芳香族炭化水素基の炭素数は6～10がより好ましい。炭素数が6より少ないと化合物が不安定になり共重合が難しくなる傾向があり、炭素数が12を超えると芳香族炭化水素化合物の反応性が低下し、合成が難しくなる傾向がある。 R^{11} の炭素数は1～12がより好ましい。炭素数が20を超えると反応性が低下し、共重合し難くなる傾向がある。）、



（式中、 R^{12} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^{12} の炭素数は1～12がより好ましい。炭素数が20を超えると反応性が低下し、共重合し難くなる傾向がある。）、



(式中、 R^{13} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 R^{14} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 n は1～12の整数を示す、 R^{13} の脂肪族炭化水素基の炭素数は1～8がより好ましい。炭素数が20を超えるとリン原子含有率が低下するため、難燃性を得るには共重合量を増やす必要があり、耐熱性、機械的性質、耐ドリップ性が低下する傾向がある。また、 R^{13} の芳香族炭化水素基の炭素数は6～10がより好ましい。炭素数が6より少ないと化合物が不安定になり共重合が難しくなる傾向があり、炭素数が12を超えると芳香族炭化水素化合物の反応性が低下し、合成し難くなる傾向がある。 R^{14} の炭素数は1～12がより好ましい。炭素数が20を超えると反応性が低下し、共重合し難くなる傾向がある。)、

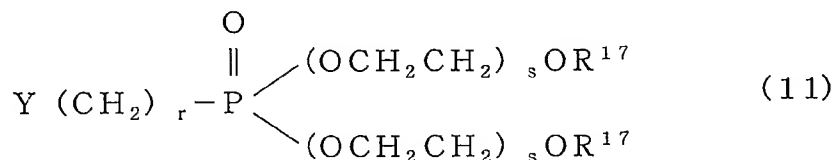


(式中、 R^{15} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 R^{16} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 p は1～11の整数を示す、 R^{15} の脂肪族炭化水素基の炭素数は1～8がより好ましい。炭素数が20を超えるとリン原子含有率が低下するため、難燃性を得るには共重合量を増やす必要があり、耐熱性、機械的性質、耐ドリップ性が低下する傾向がある。また、 R^{15} の芳香族炭化水素基の炭素数は6～10がより好ましい。炭素数が6より少ないと化合物

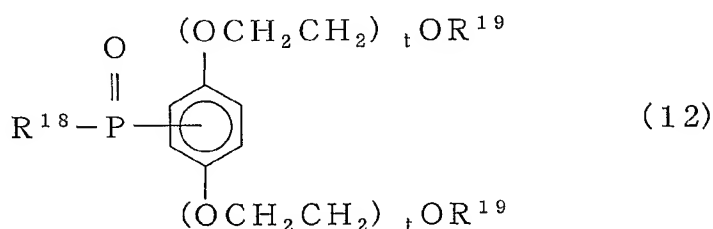
が不安定になり共重合が難しくなる傾向があり、炭素数が12を超えると

芳香族炭化水素化合物の反応性が低下し、合成し難くなる傾向がある。

R^{16} の炭素数は1～12がより好ましい。炭素数が20を超えると反応性が低下し、共重合し難くなる傾向がある。）、



(式中、 R^{17} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、Yは水素原子、メチル基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、r、sはそれぞれ1～20の整数を示す、 R^{17} の炭素数は1～12がより好ましい。炭素数が20を超えると反応性が低下し、共重合し難くなる傾向がある。また、Yの炭素数は6～8がより好ましい。炭素数が6より少ないと化合物が不安定になり共重合が難しくなる傾向があり、炭素数が12を超えると芳香族炭化水素化合物の反応性が低下し、合成し難くなる傾向がある。）、

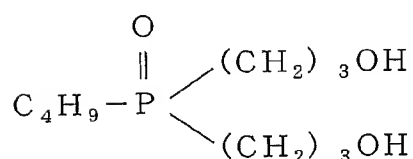
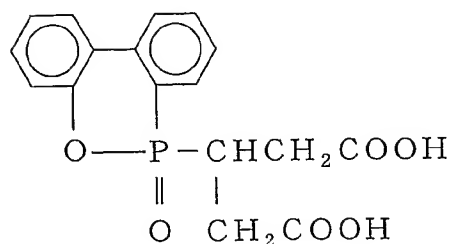
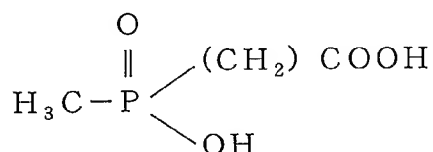


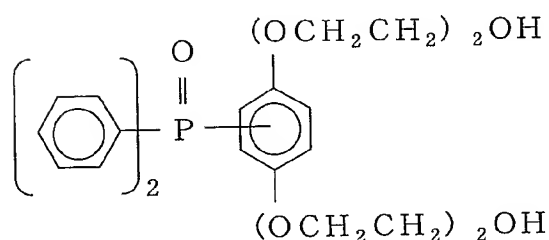
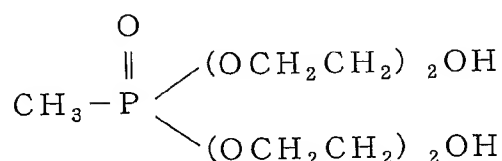
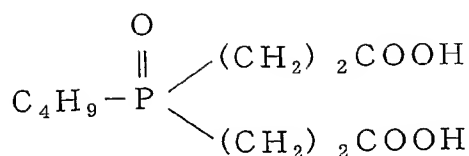
(式中、 R^{18} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 R^{19} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、tは1～20の整数を示す、 R^{18} の脂肪族炭化水素基の炭素数は1～8がより好ましい。炭素数が20を超えるとリン原子含有率が低下するため、難燃性を得るには共重合量を増やす必要があり、耐熱性、機械的

性質、耐ドリップ性が低下する傾向がある。また、 R^{18} の芳香族炭化水素基の炭素数は6～10がより好ましい。炭素数が6より少ないと化合物が不安定になり共重合し難くなる傾向があり、炭素数が12を超えると芳香族炭化水素化合物の反応性が低下し、合成し難くなる傾向がある。 R^{19} の炭素数は1～12がより好ましい。炭素数が20を超えると反応性が低下し、共重合し難くなる傾向がある。）、

で表されるリン含有化合物およびその誘導体などが使用できる。

反応型リン系難燃剤の具体例としては、ジエチル-N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(4-ヒドロキシブチル)ホスフィン、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシブチル)ホスフィンオキシド、3-(ヒドロキシフェニルホスフィノイル)プロピオン酸などや、式：





などのリン含有化合物が挙げられる。

これらのうちでは、共重合性、耐熱性、繊維物性の点で、一般式(7)～(12)で表される化合物が好ましく、さらには前記の化学式で表されるリン含有化合物がより好ましい。

前記反応型リン系難燃剤は、単独で用いてもよいし、あるいは2種以上組み合わせて使用してもよい。

前記反応型リン系難燃剤の使用量は、(A)成分中、リン原子量換算で0.01～8重量%の範囲であり、0.05～5重量%がより好ましく、0.1～3重量%がさらに好ましい。使用量が0.01重量%より少ないと難燃効果が得られ難くなり、8重量%より多いと機械的特性が損なわれる傾向がある。反応型リン系難燃剤を共重合させる熱可塑性共重合ポリエステル製造は、公知の方法を用いることができ、ジカルボン酸およびその誘導体とジオール成分およびその誘導体と反応型リン系難燃剤を混合し重縮合する方法や熱可塑性ポリエステルをエチレングリコールなどのジオール成分を用いて解重合し、解重合時に反応型リン系難燃剤を混在させ、

再度、重縮合させて共重合体を得る方法などが好ましい。

二軸押出機を用いて、混練温度が $240 \sim 310^{\circ}\text{C}$ で、 Q/R が $0.2 \sim 2.0$ の条件で、前記(A)成分、(B)成分、および(C)成分を熔融混練することが好ましい。

本発明においては、(B)成分が(A)成分中に微分散することによって、優れた耐ドリップ性などの効果を奏するものであり、従って、熔融混練時の混練条件が重要である。その好ましい条件について以下説明する。

熔融混練時の混練温度は $240 \sim 310^{\circ}\text{C}$ が好ましく、さらには $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましい。混練温度が、 240°C よりも低いと、組成物が十分に熔融しきれず、混練が不十分になったり、押出機への負荷が大きくなり、混練ができなくなる傾向がある。一方、 310°C を超えると、組成物の分解が促進されることになり、組成物の熔融粘度が低下したり、得られた組成物から形成される繊維の物性低下が起こる傾向がある。

また、熔融混練の程度を、スクリー径(D)が $40 \sim 100\text{mm}$ の二軸押出機を用い、吐出量を $Q(\text{kg/hr})$ 、スクリー回転数を $R(\text{rpm})$ として、混練度(Q/R)という指標で表した場合、 Q/R が $0.2 \sim 2.0$ になる条件で熔融混練を行うのが好ましく、 $0.3 \sim 1.8$ がさらに好ましい。前記、混練度(Q/R)は小さいと十分に混練されていることを示し、大きいと混練が不十分であることを示す。 Q/R が 0.2 よりも小さいと、(B)成分が過分散の状態になり、凝集し、結果として、(B)成分の分散が悪くなる傾向がある。一方、 Q/R が 2.0 を超えると(B)成分の分散が不十分となり、分散径が大きくなるため、繊維化した場合、繊維表面の突起が大きくなりすぎ、つや引けを起こしたり、紡糸、延伸時に糸切れを起こしたりする傾向がある。

また、本発明において使用される混練機は、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどの種々の一般的な混練機を用

いることもできるが、混練能力、混練度のコントロール、操作の簡便性などの点から、二軸押出機、かみ合い型の二軸押出機が好ましく、さらには $L/D = 15 \sim 50$ の二軸押出機を用いるのがより好ましい。ここでいう L/D 値は、二軸押出機のスクリー長さ (L) とスクリー径 (D) の比から求められる値であり、押出機固有の値である。 L 値が大きい場合、組成物の押出機中の滞留時間が長くなり、その結果組成物の混練時間が長くなる。 D 値が大きい場合は、処理能力が大きくなる。すなわち、 L/D 値は押出機の混練能力の指標であり、 L/D 値が大きいほど、大きな剪断応力がかかることになり、より混練された組成物が得られる。

L/D が 15 よりも小さいと、スクリー長さが短いため溶融が不充分となり混練効果が得られない傾向にある。 L/D が 50 を超えると、過分散の状態になり、凝集し、結果として、(B) 成分の分散が悪くなりやすい傾向がある。また、 L/D が低い場合、具体的には 25 以下の場合には、1 回の混練では (B) 成分の分散が不充分になる傾向があるため、2 回以上の混練するのが好ましい。

また、(B) 成分の分散には、(A) および (B) 成分の溶融粘度、溶解性パラメーターが影響しており、(D) 成分を溶融混練の最初から混合した場合と、(A)、(B) および (C) 成分を溶融混練した後に、(D) 成分を加えさらに溶融混練した場合とでは、(B) 成分の分散径は変化する。前者に比べ、後者の方が分散径は小さくなり、繊維化した場合には、繊維表面の凹凸が小さくなる傾向が判った。さらに、(B) 成分が微分散することで、耐ドリップ性がより向上する。従って、本発明において、一回混練の場合、2 つの投入口を有する $L/D = 25 \sim 50$ の二軸押出機を用いて、(A)、(B) および (C) 成分の混合物を第一の投入口から投入し、ついで、(D) 成分を第二の投入口から投入して溶融混練する方法が (B) 成分がより微分散し、耐ドリップ性が向上するので好ましい。また、二

回混練する場合には、例えば、 $L/D = 15 \sim 25$ の二軸押出機を用いて、(A)、(B) および (C) 成分の混合物を熔融混練する第一の工程と、第一の工程で得られた組成物に (D) 成分を添加し熔融混練する第二の工程により混練する方法が好ましい。

本発明において、(A)、(B)、および (C) 成分を熔融混練した場合、(C) 成分のホスファイト系抗酸化剤のエステル交換反応抑制効果により、(A) 成分と (B) 成分がエステル交換反応を起こさず、熔融混練されるため、この組成物を用いて熔融紡糸して得られる繊維は、(B) 成分が (A) 成分中に微分散した海島構造をとる。微粒子状に分散している (B) 成分の粒子径は、 L/D 、混練温度、 Q/R 等によって決まる。(B) 成分の粒子径は、耐ドリップ性などの繊維特性に影響し、また分散した (B) 成分粒子は繊維表面に微細な突起である凹凸を形成する。

混練後の組成物中における分散した (B) 成分の粒子径は、長径が $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、短径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、の範囲が好ましく、長径が $0.15 \sim 12 \mu\text{m}$ 、短径が $0.08 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、長径が $0.15 \sim 10 \mu\text{m}$ 、短径が $0.08 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。(B) 成分の粒子径が小さくなりすぎると、過分散の状態になり凝集を引き起こすため、分散が不十分となり、粒子径が大きくなり過ぎると、繊維化した場合、繊維表面の突起が大きくなりすぎ、つや引けを起こしたり、紡糸、延伸時に糸切れを起こしたりする傾向がある。また、(B) 成分の平均分散個数は、繊維表面 $100 \mu\text{m}^2$ あたり $1 \sim 40$ 個が好ましく、さらに $2 \sim 30$ 個がより好ましい。(B) 成分の平均分散個数が繊維表面 $100 \mu\text{m}^2$ あたり 1 個より少ないと繊維表面が平滑になりすぎて、つや消し効果が不十分となり、 40 個を超えると凹凸が多くなりすぎて、つや引けを起こす傾向がある。さらに、(B) 成分の分散が不十分な状態で熔融紡糸すると (A) 成分と (B) 成分がマクロに相分離した状態となり、

熔融粘度の低い部分と高い部分が不均一に存在するため、接炎時に熔融粘度の低い部分が容易にドリップし、結果として繊維としてのドリップ性が低下する。それに対し、本発明に用いられる組成物は（Ｂ）成分が微分散しているため、熔融紡糸して繊維にした場合に、（Ｂ）成分が均一にかつ微細に分散し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の界面表面積が大きくなり、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の相互作用により、系全体の熔融粘度が高く保たれ、結果として耐ドリップ性が向上する。

本発明において、組成物中における、分散した（Ｂ）成分の長径、短径は、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）により写真撮影し、その大きさを測定して求めることができるが、他の方法を用いてもよい。

本発明のポリエステル系繊維および人工毛髪用の組成物には、必要に応じて、（Ｃ）成分以外の難燃剤、耐熱剤、光安定剤、蛍光剤、酸化防止剤、静電防止剤、顔料、可塑剤、潤滑剤などの各種添加剤を含有させることができる。

本発明のポリエステル系繊維は、通常の熔融紡糸法で熔融紡糸することができるが、なかでも、前記組成物をギアポンプと紡糸ノズルを有する押出機を用いて直接熔融紡糸することが好ましい。

前記組成物をギアポンプと紡糸ノズルを有する押出機を用いて直接熔融紡糸することは熱履歴を少なくし、組成物の熱分解、劣化を抑制でき、工程の短縮、生産性向上およびコストダウンを図れる点で好ましい。

本発明のポリエステル系繊維は、例えば、（Ａ）、（Ｂ）、および（Ｃ）成分をドライブレンドした後に、ギアポンプ、紡糸ノズルを有した二軸押出機および／またはタンデム押出機を用いて熔融混練と熔融紡糸を同時に行う、つまりは直接紡糸することにより製造することが好ましい。通常のポリエステル繊維は、ギアポンプ、紡糸ノズルを有した一軸押出機を用いて

熔融紡糸し、製造される。

一方、本発明のような（A）、（B）、および（C）成分からなる組成物を用いて、ポリエステル系繊維を製造する場合には、従来の方法では、上記組成物成分を均一に混合するために二軸押出機等を用いてまず熔融混練して組成物を調製し、得られた組成物ペレットを熔融紡糸するといった方法が一般的であるが、この方法では熔融混練、熔融紡糸と加熱、熔融を繰返すため、各成分の熱分解、加水分解を引き起こす恐れがあり、繊維物性やその他の品質が低下する可能性がある。

そこで本発明の製造方法は、上記組成物を繊維化するに際し、ギアポンプ、紡糸ノズルを有する押出機を用いて、直接熔融紡糸して、ポリエステル系繊維を得るというものである。

以下、そのための好ましい熔融紡糸条件について述べる。本発明において、ギアポンプ、紡糸ノズルを有した二軸押出機を用いて製造する場合には、前記二軸押出機のL/D値は20～50であるのが好ましい。L/D値が20より小さいと、各成分の混練が不十分となるため、（B）成分の分散状態が不均一になり、耐ドリップ性の低下、つや消し効果の低減などが生じ、50を超えると、滞留時間が長くなるため、（A）成分と（B）成分のエステル交換反応の抑制が困難になり、（A）成分と（B）成分が均一に混合されすぎて、繊維のつやのコントロールが困難になる傾向がある。また、上記二軸押出機において、240～310℃、Q/R=0.5～3.0の条件で熔融混練、紡糸するのが好ましい。混練温度が240℃より低いと、熔融が不十分になり、均一な混練ができなくなり、310℃を超えると、組成物の熱分解が生じる恐れがある。Q/R値が0.5より低いと、滞留時間が長くなるため、（A）成分と（B）成分のエステル交換反応の抑制が困難になり、3.0を超えると、混練が不十分になる傾向がある。

つぎに、ギアポンプ、紡糸ノズルを有したタンデム押出機を用いて製造する場合には、前記タンデム押出機は、第一の押出機が $L/D = 20 \sim 40$ の二軸押出機であり、第二の押出機が $L/D = 40$ 以下の一軸押出機であり、さらには第一の押出機で $240 \sim 310^\circ\text{C}$ 、 $Q/R = 0.5 \sim 2.5$ で混練し、第二の押出機が $220 \sim 300^\circ\text{C}$ で熔融紡糸することが好ましい。第一の押出機の L/D 値が 20 より低いと、各成分の混練が不十分となるため、(B)成分の分散状態が不均一になり、耐ドリップ性の低下、つや消し効果の低減などが生じ、 40 を超えると、滞留時間が長くなるため、(A)成分と(B)成分のエステル交換反応の抑制が困難になり、(A)成分と(B)成分が均一に混合され、繊維のつやのコントロールが困難になる傾向がある。混練温度が 240°C より低いと、熔融が不十分になり、均一な混練ができなくなり、 310°C を超えると、組成物の熱分解が生じる傾向がある。 Q/R 値が 0.5 より低いと、滞留時間が長くなるため、(A)成分と(B)成分のエステル交換反応の抑制が困難になり、 2.5 を超えると、混練が不十分になる。第二の押出機の L/D 値が 40 を超えると、滞留時間が長くなるため、(A)成分と(B)成分のエステル交換反応の抑制が困難になる傾向がある。混練温度が 220°C より低いと、熔融粘度が高くなり、紡糸が困難になり、 300°C を超えると、熔融粘度が低下し、繊度のバラツキ、糸切れなどが生じる傾向がある。

熔融紡糸条件としては、前記条件で熔融紡糸し、紡出糸条を加熱筒を通過させたのち、ガラス転移点以下に冷却し、 $50 \sim 5000 \text{ m/分}$ の速度で引き取ることにより紡出糸が得られる。また、紡出糸条を冷却用の水を入れた水槽で冷却し、繊度のコントロールを行なうことも可能である。加熱筒の温度や長さ、冷却風の温度や吹付量、冷却水槽の温度、冷却時間、引取速度は、吐出量および口金の孔数によって適宜調整することができる。

得られた紡出糸は熱延伸されるが、延伸は紡出糸を一旦巻き取ってから延伸する2工程法および巻き取ることなく連続して延伸する直接紡糸延伸法のいずれの方法によってもよい。熱延伸は、1段延伸法または2段以上の多段延伸法で行なわれる。熱延伸における加熱手段としては、加熱ローラ、ヒートプレート、スチームジェット装置、温水槽などを使用することができ、これらを適宜併用することもできる。

さらに、熱延伸された延伸糸は、寸法安定性や耐熱性の向上のため、加熱処理することができる。延伸糸の加熱処理は、加熱ローラ、ヒートプレート、熱風オープンなどを使用することができ、緊張または緩和の状態で処理することができる。

本発明は、前記(A)、(B)および(C)成分を熔融混練した場合、(C)成分のホスファイト系抗酸化剤のエステル交換反応抑制効果により、(A)成分と(B)成分がエステル交換反応を起こさず、熔融混練される。この組成物を用いて熔融紡糸して得られる繊維は、(B)成分が(A)成分中に微分散した海島構造をとるため、繊維表面に粒子状の(B)成分による突起が形成され、この突起によりつや消し効果が発現する。繊維表面に形成される突起の大きさは、微粒子状に分散している(B)成分の粒子径によって決まり、その粒子径は、熔融混練および熔融紡糸の条件によって決まる。

前記繊維表面に形成される微細な突起の長径は0.2~20 μm が好ましく、さらに0.4~15 μm が好ましい。短径は0.1~10 μm が好ましく、さらに0.2~8 μm が好ましい。突起の高さは0.1~2 μm が好ましく、さらに0.2~1.5 μm が好ましい。さらに前記突起は繊維表面100 μm^2 あたり少なくとも1個存在することが好ましく、さらに2個以上存在することが好ましい。

長径が0.2 μm より小さいとつや消し効果が不十分となり、20 μm

を超えると、触感、くし通りが低下する傾向がある。また、短径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、つや消し効果が不十分となり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、触感が低下する傾向がある。さらに、突起の高さが $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、つや消し効果が不十分となり、 $2\mu\text{m}$ を超えると、くし通りが低下する傾向がある。さらに、繊維表面 $100\mu\text{m}^2$ あたり突起が1個より少ないと、繊維表面が平滑になりすぎて、つや消し効果が不十分となる傾向がある。

本発明のポリエステル系繊維の加工条件は、特に限定されるものではなく、通常のポリエステル繊維と同様に加工することができるが、使用する顔料や助剤などは耐候性および難燃性のよいものを使用することが好ましい。

このようにして得られるポリエステル系繊維および人工毛髪は、非捲縮生糸状の繊維であり、その繊維度は、通常、 $30\sim 70\text{d tex}$ 、さらには $35\sim 65\text{d tex}$ であるのが、人工毛髪用に適している。また、人工毛髪用繊維としては、 $160\sim 180^\circ\text{C}$ で美容熱器具（ヘアーアイロン）が使用できる耐熱性を有しており、着火しにくく、自己消火性を有している。

本発明の組成物を用いて形成される難燃性ポリエステル系繊維は、美容熱器具（ヘアーアイロン）を用いたカールセット性に優れ、カールの保持性にも優れる。また、繊維表面の凹凸により、適度に艶消されており、人工毛髪として使用することができる。さらに、繊維表面処理剤、柔軟剤などの油剤を使用し、触感、風合を付与して、より人毛に近づけることができる。

また、本発明の組成物を用いて形成されるポリエステル系繊維を人工毛髪として使用する場合には、モダアクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ナイロン繊維など、他の人工毛髪素材と併用してもよい。

実施例

次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、特性値の測定法は、以下のとおりである。

(ポリエステルの固有粘度)

フェノールとテトラクロロエタンとの等重量混合物を溶媒とし、濃度 0.5 g/dl の溶液についてウベローデ型粘度管を用いて 25℃における相対粘度を測定し、下記式より固有粘度を算出する。

$$\begin{aligned} [\eta] &= \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp} / C = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{rel} - 1) / C \\ &= \lim_{C \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / \eta_0 C \end{aligned}$$

(式中、 η は溶液の粘度、 η_0 は溶媒の粘度、 η_{rel} は相対粘度、 η_{sp} は比粘度、 $[\eta]$ は固有粘度、 C は溶液の濃度である。)

(ポリアリレートの固有粘度)

フェノールとテトラクロロエタンとの等重量混合物を溶媒とし、濃度 0.5 g/dl の溶液についてウベローデ型粘度管を用いて 25℃における相対粘度を測定し、ポリエステルの場合と同様にして、固有粘度を算出する。実施例 1～14 のポリアリレートの固有粘度については、フェノールとテトラクロロエタンとの重量比 6/4 の混合物を溶媒とし、濃度 1.0 g/dl の溶液についてウベローデ型粘度管を用いて 25℃における相対粘度を測定し、ポリエステルの場合と同様にして、固有粘度を算出する。

((B) 成分の分散性)

熔融混練後の組成物を透過型電子顕微鏡 (JEM-1200EX、日本電子(株)製)を用いて写真撮影し、(B)成分の分散径を測定する。

（繊維表面上の突起の大きさ）

繊維表面上の突起の大きさおよび個数は、日立製作所（株）製走査型電子顕微鏡（SEM）S-3500Nを用いて写真撮影し、目視により評価する。

（強度および伸度）

インテスコ社製INTESCO Model 201型を用いて、フィラメントの引張強伸度を測定する。長さ40mmのフィラメント1本を取り、フィラメントの両端10mmを接着剤を糊付けした両面テープを貼り付けた台紙（薄紙）で挟み、一晚風乾して、長さ20mmの試料を作製する。試験機に試料を装着し、温度24℃、湿度80%以下、荷重1/30gf×繊維度（デニール）、引張速度20mm/分で試験を行ない、強伸度を測定した。同じ条件で試験を10回繰り返し、平均値をフィラメントの強伸度とする。

（熱収縮性）

セイコー電子工業（株）製SSC5200H熱分析TMA/SS150Cを用いて、フィラメントの熱収縮率を測定する。長さ10mmのフィラメント10本を取り、5.55mg/dtexの荷重をかけ、昇温速度3℃/分で30～280℃の範囲での熱収縮率を測定する。

（コールドセット性）

160mmのフィラメントを真っ直ぐに伸ばし、両端をテープで固定して、100℃で40分間加熱する。室温まで冷却した後に、85mmにカットし、二つ折りにして両端をミシン糸で結び、4mmΦの棒に釣り下げ、荷重が6.7mg/dtexになるように錘を付け、30℃、60%RHで24時間保持する。錘を外し、5分間静置した後に80mmにカットし、フィラメントの曲がり具合（角度）を測定する。これを低温での癖の付きやすさの指標とし、真っ直ぐ（180℃）に回復するのが最も好まし

い。

(カール保持力)

蓑毛にしたフィラメントを32mmΦのパイプに巻きつけ、100～180℃の各温度で60分間カールセットし、室温で60分間エイジングした後に、カールしたフィラメントの一端を固定し釣り下げ、初期のフィラメント長、7日後までのフィラメント長の経時変化を調べる。これをカールの付きやすさ、保持性の指標とし、初期長は短い方がよく、低温でカールセットが可能で、かつ、より高温でセットできるのが好ましい。

(アイロンセット性)

ヘアアイロンによるカールセットのしやすさ、カール形状の保持性の指標である。フィラメントを180℃に加熱したヘアアイロンにかるく挟み、3回抜き予熱する。この時のフィラメント間の融着、櫛通り、フィラメントの縮れ、糸切れを目視評価する。次に、予熱したフィラメントをヘアアイロンに巻きつけ、10秒間保持し、アイロンを引き抜く。この時の抜きやすさ（ロッドアウト性）、抜いた時のカールの保持性を目視評価する。

(限界酸素指数)

16cm/0.25gのフィラメントを秤量し、端を軽く両面テープでまとめ、懸燃器で挟み燃りをかける。十分に燃りがかかったら、試料の真中を二つに折り、2本を燃り合わせる。端をセロテープ（登録商標）で止め、全長7cmになるようにする。105℃で60分間前乾燥を行ない、さらにデシケーターで30分以上乾燥させる。乾燥したサンプルを、所定の酸素濃度に調整し、40秒後8～12mmに絞った点火器で上部より着火し、着火後点火器を離し、5cm以上燃えるか、3分以上燃え続けるかした酸素濃度を調べ、同じ条件で試験を3回繰り返し、限界酸素指数とする。

(ドリップ性)

織度約50 d t e xのフィラメント100本を束ねて、一方の端をクランプで挟んでスタンドに固定して垂直に垂らす。固定したフィラメントに20mmの炎を接近させ、長さ100mmを燃焼させ、そのときのドリップ数をカウントし、ドリップ数が5以下を○、6～10を△、11以上を×として評価する。

(光沢)

長さ30cm、総織度10万d t e xのトウフィラメントを太陽光のもと、目視により評価する。

◎：人毛に等しいレベルに光沢が調整されている。

○：適度に光沢が調整されている。

△：若干光沢が多すぎる、または、若干光沢が少なすぎる。

×：光沢が多すぎる、または、光沢が少なすぎる。

合成例A-1～A-3

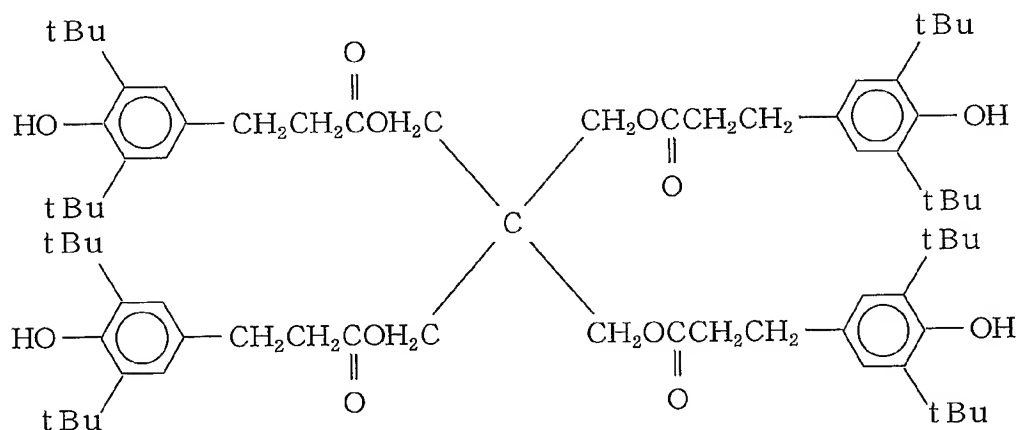
窒素導入管、溶剤留去管、圧力計、内温測定部位を備えた耐圧容器に表1に示すモノマー、触媒を投入し、混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら150℃に加熱した。反応温度を30分かけて190℃に上昇させ、1時間攪拌を続け、解重合反応を進行させた。常圧で、反応温度を30分かけて230℃まで上昇させ、過剰のエチレングリコールを留去させ、さらに、弱減圧下で留去させた。ついで、反応温度を30分かけて280℃まで上昇させ、内部圧を1時間かけて $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ (1 t o r r) 以下まで低下させて重縮合を行い、溶融物の固有粘度が0.80になるまで攪拌を続け、共重合ポリエステル(A-1)～(A-3)を得た。

表 1

	合 成 例		
	A-1	A-2	A-3
ポリエチレンテレフタレート* ¹ (g)	2880	2880	2880
5-ナトリウムスルホイソフタル酸 ジヒドロキシエチル (g)	108		
2, 2-ビス (4- (2-ヒドロキシ) フェニル) プロパン (g)		246	
1, 4-シクロヘキサジメタノール (g)			102
エチレングリコール (g)	1000	1000	1000
フェノール系抗酸化剤* ² (g)	5. 8	5. 8	5. 8
二酸化ゲルマニウム (g)	0. 9	1. 2	1. 2

* 1 : カネボウ合繊 (株) 製、ベルペット EFG-10、IV=0. 60

* 2 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ AO-60



実施例 1～14

水分量 100 ppm 以下に乾燥させたポリエステル、ポリアリレートおよびホスファイト系抗酸化剤を、表 2 に示す組成比率で混合した混合物 100 重量部に対し、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BL ACK (大日精化工業 (株) 製、カーボンブラック含有量 30%) 1.5 重量部を添加してドライブレンドし、エクストルーダーに供給し、300℃で熔融混練し、ペレット化した後に、水分量 100 ppm 以下に乾燥さ

せた。ついで、熔融紡糸機を用いて300℃でノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金より熔融ポリマーを吐出し、口金下30mmの位置に設置した水温50℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を90℃の温水浴中で延伸を行い、4倍延伸糸とし、200℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が50d tex前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。

結果を表3および表4に示す。

表 2

	実 施 例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ポリエチレンテレフタレート* ³ (部)	85	88	85	75	85	85	85	85	85					
共重合ポリエステル (A-1) (部)										90	85	75		
共重合ポリエステル (A-2) (部)													85	
共重合ポリエステル (A-3) (部)														85
ポリアリレート* ⁴ (部)	15	12	15	25	15	15	15	15	15	10	15	25	15	15
ホスファイト系抗酸化剤* ⁵ (部)	1													
ホスファイト系抗酸化剤* ⁶ (部)		1	1	1	0.5	3				1	1	1	1	1
ホスファイト系抗酸化剤* ⁷ (部)							1							
ホスファイト系抗酸化剤* ⁸ (部)								1						
トリス (2, 4-ジ (t-ブチル) フェニル) ホスファイト (部)									1					

比較例 1

水分量 100 ppm 以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート（ベルペット EFG-10、カネボウ合繊（株）製）100 重量部に対し、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量 30%）1.5 重量部を添加してドライブレンドし、ノズル径 0.5 mm の丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下 30 cm の位置に設置した水温 30℃ の水浴中で冷却し、100 m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を 80℃ の温水浴中で延伸を行い、4 倍延伸糸とし、200℃ に加熱したヒートロールを用いて、100 m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が 48 dtex のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。

結果を表 4 に示す。

比較例 2

ポリエチレンテレフタレート（ベルペット EFG-10、カネボウ合繊（株）製）100 重量部に対し、酸化チタン 1 重量部を添加し、比較例 1 と同様にし、単繊維繊維度が 50 dtex の熱収縮性ポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。

結果を表 4 に示す。

比較例 3

ポリエチレンテレフタレート（ベルベットEFG-10、カネボウ合繊（株）製）100重量部に対し、凝集性酸化ケイ素3重量部を添加し、比較例1と同様にし、単繊維繊度が55 d t e xのフィラメントを得た。得られたフィラメントを98℃に加熱した5%水酸化ナトリウム水溶液に30分間浸漬し、重量減量率が8%になるように処理して、つや消し処理の施された、単繊維繊度が48 d t e xポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。

結果を表4に示す。

表 3

		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
繊維度 (dtex)		52	52	51	50	53	50	49	52	51	53
	強度 (cN/dtex)	2.4	2.9	2.3	2.0	2.4	2.1	2.6	2.5	2.7	2.4
	伸度 (%)	48	57	46	38	48	52	47	44	48	55
	180℃の収縮率 (%)	3	4	3	3	4	3	4	3	3	3
表面突起の平均 の大きさ/個数	長径 (μm)	1.7	1.5	1.5	1.8	2.2	1.0	1.9	1.8	2.0	3.0
	短径 (μm)	0.5	0.4	0.4	0.6	0.9	0.3	0.6	0.5	0.6	0.9
	高さ (μm)	0.4	0.3	0.3	0.4	0.6	0.2	0.4	0.4	0.5	0.7
	個/100 μm ²	18	14	20	24	16	26	18	17	12	10
光沢		○	○	○	△	○	△	○	○	○	○
コールドセット性		121	113	122	127	118	114	119	119	118	107
カール保持力 (100℃セット)	初期長 (cm)	15.2	15.0	14.1	13.8	15.5	13.2	15.0	15.1	15.7	16.8
	7日後 (cm)	18.0	17.7	16.4	16.0	18.2	15.2	17.6	17.8	18.5	20.0
	伸長率 (%)	18.5	17.9	16.5	15.7	17.2	14.9	17.0	17.7	17.8	18.9
アイロンセット性 (180℃セット)	融着	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	縮れ/糸切れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ロッドアウト性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	カール保持性	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△

表 4

	実 施 例				比 較 例		
	1 1	1 2	1 3	1 4	1	2	3
織度 (dtex)	53	52	51	54	52	50	48
強度 (cN/dtex)	2.1	1.9	2.3	2.2	2.2	2.1	2.6
伸度 (%)	53	50	72	76	81	77	62
180℃の収縮率 (%)	3	4	7	6	6	6	4
表面突起の平均の 大きさ/個数	3.4	4.0	2.8	3.2	—	0.2	1.8
長径 (μm)	1.1	1.3	0.8	1.0	—	0.2	1.1
短径 (μm)	0.9	1.2	0.7	0.8	—	0.05	0.6
高さ (μm)	7	5	9	10	—	4	2
個/100 μm ²	○	○	○	○	×	×	△
光沢	112	116	113	110	114	113	109
コールドセット性	16.2	15.4	13.8	14.2	16.6	16.5	17.5
カール保持力 (100℃セット)	19.0	18.0	15.7	16.1	20.0	20.1	21.5
伸長率 (%)	17.5	16.9	13.5	13.7	20.2	21.9	23.0
融着	○	○	○	○	○	○	○
アイロンセット性 (180℃セット)	○	○	○	○	○	○	○
縮れ/糸切れ	○	○	○	○	△	△	△
ロットアウト性	○	○	○	○	△	△	△
カール保持性	○	○	○	○	△	△	△

ここで、図1は、実施例3のポリエステル系繊維の表面を表わす写真である。図1中、ポリエステル系繊維1の繊維表面に突起2が存在している。また、図2は、比較例6のポリエステル系繊維の表面を表わす写真である。図2中、ポリエステル系繊維1の繊維表面に突起は存在していない。

実施例15～26

水分量100ppm以下に乾燥させたポリエステルとポリアリレートの混合物100部に対し、リン系難燃剤およびホスファイト系化合物を表5に示す比率で混合し、着色用ポリエステルペレットPE SM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量30%、ポリエステルは（A）成分に含まれる）1.5部を添加してドライブレンドし、エクストルーダーに供給し、300℃で熔融混練し、ペレット化したのちに、水分量100ppm以下に乾燥させた。ついで、熔融紡糸機を用いて300℃でノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金より熔融ポリマーを吐出し、口金下30mmの位置に設置した水温50℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を90℃の温水浴中で延伸を行ない、4倍延伸糸とし、200℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行ない、単繊維繊度が50dtex前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。

結果を表6および表7に示す。

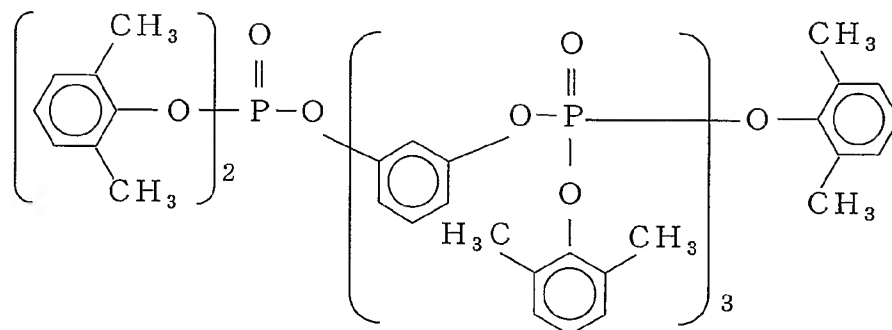
表 5

[illegible]

* 3 : カネボウ合繊 (株) 製、ベルベット EFG-85A、IV=0.85

* 4 : ユニチカ (株) 製、U-100、IV=0.60

* 9 : 縮合リン酸エステル化合物



* 5 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ PEP-24G

* 6 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ PEP-36

* 7 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ HP-10

* 8 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ 522A

比較例 4

水分量 100 ppm 以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート (ベルベット EFG-10、カネボウ合繊 (株) 製) 100 部に対し、トリフェニルホスフェート 10 部、着色用ポリエステルペレット PESM6100

BLACK (大日精化工業 (株) 製、カーボンブラック含有量 30%)

1. 5 部を添加してドライブレンドし、ノズル径 0.5 mm の丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下 30 cm の位置に設置した水温 30℃ の水浴中で冷却し、100 m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を 80℃ の温水浴中で延伸を行ない、4 倍延伸糸とし、200℃ に加熱したヒートロールを用いて、100 m/分の速度で巻き取り、熱処理を行ない、単繊維繊維度が 52 dtex のポリエステル系繊維 (マルチフィラメント) を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性

、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。

結果を表7に示す。

比較例5

ポリエチレンテレフタレート（ベルベットEFG-10、カネボウ合繊（株）製）100部に対し、1, 3-フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）10部、着色用ポリエステルペレットPE SM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量30%）1.5部を添加し、比較例4と同様にし、単繊維繊維度が50 d t e xの熱収縮性ポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。

結果を表7に示す。

比較例6

ポリエチレンテレフタレート（ベルベットEFG-10、カネボウ合繊（株）製）100部に対し、1, 3-フェニレンビス（ジキシレニルホスフェート）10部、酸化チタン1部、着色用ポリエステルペレットPE SM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量30%）1.5部を添加し、比較例4と同様にし、単繊維繊維度が48 d t e xの熱収縮性ポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。

結果を表7に示す。

表 6

		実 施 例										
		15	16	17	18	19	20	21	22	23		
繊維度 (dtex)		49	52	54	50	51	53	48	52	52		
強度 (cN/dtex)		2.1	1.9	1.7	2.0	1.8	2.1	2.2	2.0	2.5		
伸度 (%)		45	41	36	38	41	46	39	44	48		
180℃の収縮率 (%)		4	3	3	3	4	4	3	3	4		
限界酸素指数		25.5	26.5	26.0	25.5	27.0	26.0	27.0	27.5	26.0		
ドリップ性		△	○	○	○	○	○	○	○	○		
表面突起の平均の 大きさ/個数	長径 (μm)	5.5	5.9	6.1	12.3	3.6	6.0	5.7	3.5	2.4		
	短径 (μm)	3.2	3.4	3.6	7.4	2.6	3.2	3.3	2.4	1.4		
	高さ (μm)	1.3	1.7	1.6	1.7	1.2	1.5	1.8	1.3	0.8		
	個/100 μm ²	2	3	5	1	4	3	3	4	8		
光沢		◎	○	△	△	○	○	○	○	◎		
コールドセット性		117	120	125	119	124	116	120	122	125		
カール保持力 (100℃セット)	初期長 (cm)	16.2	16.0	15.6	16.8	15.5	16.5	16.0	15.7	15.5		
	7日後 (cm)	19.1	18.7	18.1	19.7	18.0	19.3	18.6	18.2	18.0		
	伸長率 (%)	18.0	17.1	16.2	17.4	16.2	17.0	16.4	15.7	16.0		
アイロンセット性 (180℃セット)	融着	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	縮れ/糸切れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	ロッドアウト性	△	○	○	○	○	○	○	○	○		
	カール保持性	△	○	○	○	○	○	○	○	○		

表 7

	実施例				比較例		
	2 4	2 5	2 6		4	5	6
繊度 (dtex)	50	49	53		52	50	48
強度 (cN/dtex)	2.0	1.9	2.0		2.2	2.1	2.6
伸度 (%)	45	43	40		81	77	63
180℃の収縮率 (%)	3	4	4		7	5	5
限界酸素指数	26.0	26.0	26.0		25.0	26.0	26.0
ドリップ性	○	○	○		×	×	×
表面突起の平均 の大きさ/個数	長径 (μm)	7.2	8.6	8.0	—	—	0.2
	短径 (μm)	5.0	6.0	5.7	—	—	0.2
	高さ (μm)	1.8	1.8	1.9	—	—	0.05
	個/100 μm ²	3	2	2	—	—	4
光沢	○	○	○		×	×	×
コールドセット性	115	116	118		101	105	107
カール保持力 (100℃セット)	初期長 (cm)	16.7	16.8	16.4	17.9	17.5	17.4
	7日後 (cm)	19.6	19.7	19.2	22.4	21.5	22.2
	伸長率 (%)	17.5	17.5	17.3	25.2	22.9	22.0
アイロンセット性 (180℃セット)	融着	○	○	○	×	△	○
	縮れ/糸切れ	○	○	○	○	○	○
	ロッドアウト性	○	○	○	△	△	△
	カール保持性	○	○	○	△	△	△

ここで、図3は、実施例16のポリエステル系繊維の表面を表わす写真である。図3中、ポリエステル系繊維1の繊維表面に突起2が存在している。

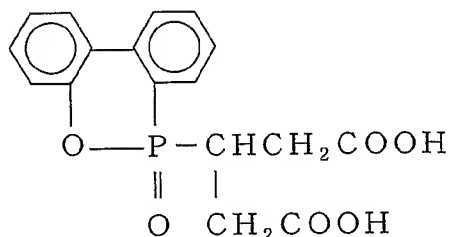
合成例A-4～A-7

窒素導入管、溶剤留去管、圧力計、内温測定部位を備えた耐圧容器に、表8に示す化合物、触媒を投入し、混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら150℃に加熱した。常圧で、反応温度を3時間かけて230℃に上昇させ、1時間攪拌を続け、過剰のエチレングリコールを留去させた。常圧のまま、反応温度を1時間かけて280℃まで上昇させ、内部圧を1時間かけて $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ (1 torr) 以下まで低下させて重縮合を行い、熔融物の固有粘度が0.80になるまで攪拌を続け、ポリエステル(A-4)～(A-7)を得た。

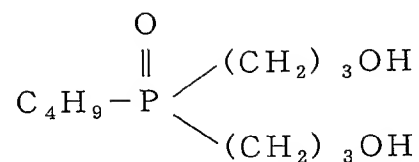
表8

	合 成 例			
	A-4	A-5	A-6	A-7
ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(g)	3556	3556	3556	3556
反応型リン系難燃剤* ¹⁰ (g)	252			
反応型リン系難燃剤* ¹¹ (g)		155		
反応型リン系難燃剤* ¹² (g)			175	
反応型リン系難燃剤* ¹³ (g)				307
エチレングリコール(g)	1000	1000	1000	1000
フェノール系抗酸化剤* ² (g)	7	7	7	7
二酸化ゲルマニウム(g)	1.2	1.2	1.2	1.2

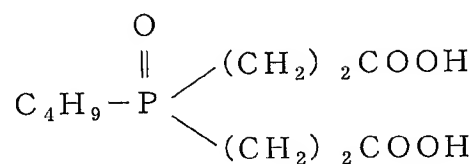
*10:



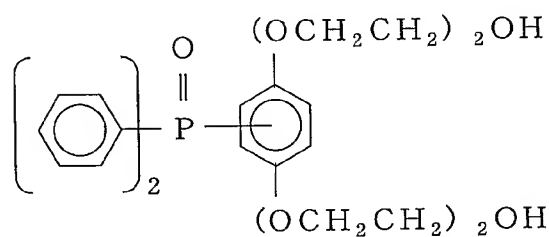
* 1 1 :



* 1 2 :



* 1 3 :



* 2 : 旭電化工業（株）製、アデカスタブAO-60

実施例 27～36

水分量 100 ppm 以下に乾燥させたポリエチレンテレフタレート（A-4）～（A-7）、ポリアリレートおよびホスファイト系化合物を表 9 に示す比率で混合し、この混合物 100 重量部に対し、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量 30%）1.5 重量部を添加してドライブレンドし、エクストルーダーに供給し、300℃で熔融混練し、ペレット化した後に、水分量 100 ppm 以下に乾燥した。ついで、ノズル径 0.5 mm の丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下 30 mm の位置に設置した水温 50℃の水浴中で冷却し、100 m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を 90℃の温水浴中で延伸を行い、4 倍延伸糸とし、200℃に加熱したヒートロールを用いて

、100m／分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が50dtex前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。結果を表10に示す。

表 9

	実 施 例										
	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
ポリエステル (A-4) (部)	85	75									
ポリエステル (A-5) (部)			85	85	85	75					
ポリエステル (A-6) (部)							85	85			
ポリエステル (A-7) (部)									85	85	
ポリアリレート* ⁴ (部)	15	25	15	15	15	25	15	15	15	15	
ホスファイト系抗酸化剤* ⁵ (部)	1										
ホスファイト系抗酸化剤* ⁶ (部)			1			1	1		1		
ホスファイト系抗酸化剤* ⁷ (部)		1		0.5				0.5			
ホスファイト系抗酸化剤* ⁸ (部)					2					2	

*⁴: ユニチカ (株) 製、U-100、IV=0.60*⁵: 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブPEP-24G*⁶: 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブPEP-36*⁷: 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブHP-10*⁸: 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ522A

表10

		実 施 例													
		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
繊維度 (dtex)		53	51	50	54	48	51	49	52	54	51				
強度 (cN/dtex)		2.3	2.1	1.7	1.8	2.1	2.2	1.8	2.0	2.4	2.3				
伸度 (%)		55	51	56	58	48	41	49	54	38	37				
180℃の収縮率 (%)		4	4	5	5	5	4	6	6	4	5				
限界酸素指数		26.0	26.5	27.0	27.0	27.5	28.0	26.5	26.0	26.5	27.0				
ドリップ性		○	○	△	△	○	○	△	△	○	○				
表面突起の平均 の大きさ/個数	長径(μm)	3.0	3.2	2.5	3.6	2.0	2.7	2.4	3.4	3.1	2.4				
	短径(μm)	1.5	1.7	1.2	1.4	0.9	1.4	1.2	1.4	1.4	0.9				
	高さ(μm)	0.8	0.9	0.4	0.6	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.4				
	個/100μm ²	10	16	12	6	15	13	10	7	8	11				
光沢		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
コールドセット性		112	114	115	117	119	120	116	114	119	120				
カール保持力 (100℃セット)	初期長(cm)	16.4	16.6	16.4	16.5	16.5	16.0	16.3	16.7	16.5	16.7				
	7日後(cm)	19.2	19.4	19.1	19.2	19.0	18.4	19.0	19.5	19.1	19.5				
	伸長率(%)	17.0	17.1	16.7	16.4	15.2	15.0	16.5	16.7	16.0	16.5				
アイロンセット性 (180℃セット)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
融着 縮れ/糸切れ ロットアウト性 カール保持性	融着	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	縮れ/糸切れ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	ロットアウト性	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○				
カール保持性	カール保持性	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○				
	カール保持性	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○				

比較例 7

水分量 100 ppm 以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート（ベルベット EFG-10、カネボウ合繊（株）製）100 重量部に対し、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量 30%）1.5 重量部を添加してドライブレンドしノズル径 0.5 mm の丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下 25 cm の位置に設置した水温 30℃ の水浴中で冷却し、100 m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を 80℃ の温水浴中で延伸を行い、4 倍延伸糸とし、200℃ に加熱したヒートロールを用いて、100 m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊度が 52 dtex のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。結果を表 11 に示す。

比較例 8

使用するポリマーをポリエチレンテレフタレート（A-5）に変更した以外は、比較例 7 と同様にし、単繊維繊度が 48 dtex のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。結果を表 11 に示す。

比較例 9

使用するポリマーをポリエチレンテレフタレート（ベルベット EFG-10、カネボウ合繊（株）製）85 重量部、ポリアリレート 15 重量部に変更した以外は、比較例 7 と同様にし、単繊維繊度が 51 dtex のポリ

エステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた繊維を用いて、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、表面突起の平均の大きさ／個数、光沢、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した。結果を表 1 1 に示す。

表 1 1

		比較例		
		7	8	9
繊維 (dtex)		52	48	51
強度 (cN/dtex)		2.6	2.0	2.2
伸度 (%)		74	82	42
180℃の収縮率 (%)		6	8	5
限界酸素指数		21.0	26.0	23.0
ドリップ性		×	×	○
表面突起の平均の大きさ／個数	長径 (μm)	—	—	—
	短径 (μm)	—	—	—
	高さ (μm)	—	—	—
	個/100 μm ²	—	—	—
光沢		×	×	○
コールドセット性		102	97	118
カール保持力 (100℃セット)	初期長 (cm)	17.8	18.6	16.9
	7日後 (cm)	22.1	23.4	19.8
	伸長率 (%)	24.2	25.9	17.0
アイロンセット性 (180℃セット)	融着	○	△	△
	縮れ／糸切れ	○	○	△
	ロッドアウト性	○	△	△
	カール保持性	○	△	○

ここで、図 4 は、実施例 29 のポリエステル系繊維の表面を表わす写真である。図 4 中、ポリエステル系繊維 1 の繊維表面に突起 2 が存在している。

実施例 37～42

表 1 2 に示す比率で、水分量 100 ppm 以下に乾燥させたポリエチレンテレフタレートとポリアリレート、リン系難燃剤およびホスファイト系

化合物をドライブレンドした後に、 $L/D = 38$ の二軸押出機TEX44SS（日本製鋼所（株）製）を用いて、同方向回転で、シリンダー設定温度を $250 \sim 270^\circ\text{C}$ 、 $Q/R = 0.5$ として熔融混練を一回行い、組成物を得た。得られた組成物を水分量 100 ppm 以下に乾燥させた後に、 $260 \sim 280^\circ\text{C}$ でノズル径 0.5 mm の丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下 30 mm の位置に設置した水温 50°C の水浴中で冷却し、 100 m/分 の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を 80°C の温水浴中で延伸を行い、4倍延伸糸とし、 180°C に加熱したヒートロールを用いて、 100 m/分 の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊度が 50 dtex 前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

表12

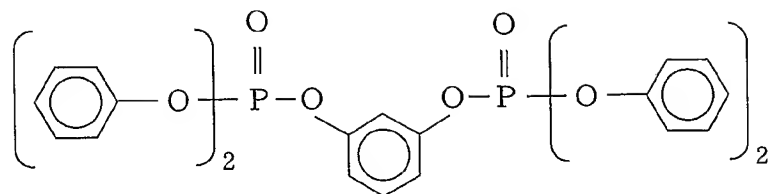
	実施例					
	37	38	39	40	41	42
ポリエチレンテレフタレート* ³ (部)	85	85	75	75	85	85
ポリアリレート* ⁴ (部)	15				15	15
ポリアリレート* ¹⁴ (部)		15	25	25		
リン系難燃剤* ¹⁵ (部)	10	10	10	5	10	
リン系難燃剤* ⁹ (部)						10
ホスファイト系抗酸化剤* ⁶ (部)	1	1	1	1		
ホスファイト系抗酸化剤* ⁸ (部)					2	2

*³：カネボウ合繊（株）製、ベルベットEFG-85A、 $IV = 0.85$

*⁴：ユニチカ（株）製、U-100、 $IV = 0.60$

*¹⁴：ユニチカ（株）製、パウダー状のU-100、 $IV = 0.60$

* 15 : 大八化学 (株) 製、PX-200



* 9 : 縮合リン酸エステル化合物

* 6 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブPEP-36

* 8 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ522A

得られた組成物、繊維について、(B)成分の分散径／個数、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、アイロンセット性を評価した。結果を表13に示す。

表 13

		実 施 例							
(B) 成分の 平均分散径／個数	長径 (μm)	37	38	39	40	41	42		
	短径 (μm) 個／ $100\mu\text{m}^2$	2.0	1.6	2.4	1.7	1.7	1.4		
繊維度 (dtex)		1.4	1.0	1.7	1.3	1.2	0.9		
		6	8	6	8	8	9		
強度 (cN/dtex)		51	50	49	52	54	51		
伸度 (%)		1.9	1.8	1.7	1.9	2.0	2.0		
180℃の収縮率 (%)		54	53	42	37	48	46		
限界酸素指数		3	3	4	3	4	3		
ドリッパ性		25.7	25.8	26.4	24.5	26.0	26.2		
アイロンセット性 (180℃セット)	融着	○	○	○	○	○	○		
	縮れ／糸切れ	○	○	○	○	○	○		
	ロッドアウト性	○	○	○	○	○	○		
	カール保持性	○	○	○	○	○	○		

ここで、図5は、実施例37のポリエステル系樹脂ペレットの断面を表わす写真である。図5中、(A)成分3中に(B)成分4が分散している。

実施例43～50

$L/D = 38$ で二つの投入口を持つ二軸押出機TEX44SS（日本製鋼所（株）製、第一の投入口とスクリュウの先端の距離を100とした場合、第一投入口側から70の位置に第二の投入口が存在する）を用いて、水分量100ppm以下に乾燥させたポリエチレンテレフタレートとポリアリレートおよびホスファイト系化合物を表14に示す比率でドライブレンドした後に、第一の投入口から投入し、表14に示すリン系難燃剤を第二の投入口から投入して、同方向回転で、シリンダー設定温度を250～270℃、 $Q/R = 0.5$ として熔融混練を一回行い、組成物を得た。得られた組成物を水分量100ppm以下に乾燥させた後に、260～280℃でノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下30mmの位置に設置した水温50℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を80℃の温水浴中で延伸を行い、4倍延伸糸とし、180℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維織度が50dtex前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

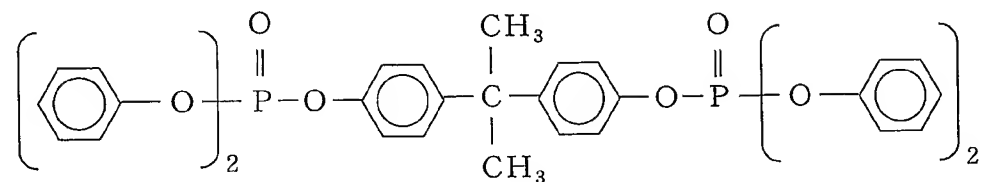
表 14

	実 施 例									
	43	44	45	46	47	48	49	50		
ポリエチレンテフタレート* ³ (部)	85	85	75	85	75	85				
ポリエチレンテフタレート* ¹ (部)							75			
ポリエチレンテフタレート* ¹⁶ (部)									75	
ポリアリレート* ⁴ (部)	15			15	25					25
ポリアリレート* ¹⁴ (部)		15	25			15	25			
リン系難燃剤* ¹⁵ (部)	10	10	10							
リン系難燃剤* ⁹ (部)					10	10				
リン系難燃剤* ¹⁷ (部)				10			10	10		
ホスファイト系抗酸化剤* ⁶ (部)	1	1	3	1		1			2	
ホスファイト系抗酸化剤* ⁸ (部)					3		2			

* 1 : カネボウ合繊（株）製、ベルベット EFG-10、IV=0.60

* 16 : 使用済み PET ボトルから調整したフレーク、IV=0.70~0.75

* 17 : 旭電化工業（株）製、FP-700



得られた組成物、繊維について、(B)成分の分散径／個数、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、アイロンセット性を評価した。結果を表15に示す。

表 15

		実 施 例									
		43	44	45	46	47	48	49	50		
(B) 成分の 平均分散径／個数	長径 (μm)	1.2	0.9	1.6	1.5	1.4	1.0	1.6	1.5		
	短径 (μm)	1.0	0.6	1.2	1.3	1.0	0.7	1.2	1.0		
	個／ $100\mu\text{m}^2$	9	13	6	5	6	13	6	7		
繊度 (dtex)		50	48	48	52	52	50	48	50		
強度 (cN/dtex)		1.8	1.8	1.7	1.9	1.7	2.0	1.9	1.7		
伸度 (%)		57	53	40	48	39	55	46	43		
180°Cの収縮率 (%)		3	3	2	3	3	4	3	3		
限界酸素指数		25.2	25.3	26.0	25.3	26.2	25.5	26.0	26.2		
ドリップ性		○	○	○	○	○	○	○	○		
アイロンセツト性 (180°Cセツト)	融着	○	○	○	○	○	○	○	○		
	縮れ／糸切れ	○	○	○	○	○	○	○	○		
	ロットアウト性	○	○	○	○	○	○	○	○		
	カール保持性	○	○	○	○	○	○	○	○		

実施例 51～55

表 16 に示す比率で、水分量 100 ppm 以下に乾燥させたポリエチレンテレフタレートとポリアリレート、リン系難燃剤およびホスファイト系化合物をドライブレンドした後に、 $L/D=20$ の二軸押出機 PCM43 (池貝 (株) 製) を用いて、同方向回転で、シリンダー設定温度を 250～270℃、 $Q/R=1.5$ として熔融混練を行い、得られた組成物を水分量 100 ppm 以下に乾燥させた。再度同様の熔融混練操作を繰り返した。熔融混練により得られた組成物を水分量 100 ppm 以下に乾燥させた後に、260～280℃でノズル径 0.5 mm の丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下 30 mm の位置に設置した水温 50℃の水浴中で冷却し、100 m/分の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を 80℃の温水浴中で延伸を行い、4 倍延伸糸とし、180℃に加熱したヒートロールを用いて、100 m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が 50 d t e x 前後のポリエステル系繊維 (マルチフィラメント) を得た。

表 16

	実施例				
	51	52	53	54	55
ポリエチレンテレフタレート* ³ (部)	75	85			
ポリエチレンテレフタレート* ¹ (部)			85	75	
ポリエチレンテレフタレート* ¹⁶ (部)					75
ポリアリレート* ⁴ (部)		15	15		25
ポリアリレート* ¹⁴ (部)	25			25	
リン系難燃剤* ¹⁵ (部)	10	10	10		
リン系難燃剤* ¹⁷ (部)				10	10
ホスファイト系抗酸化剤* ⁶ (部)	3		3		2
ホスファイト系抗酸化剤* ⁸ (部)		2		2	

得られた組成物、繊維について、(B)成分の分散径／個数、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、アイロンセット性を評価した。結果を表17に示す。

表17

		実施例				
		51	52	53	54	55
(B)成分の 平均分散径／個数	長径 (μm)	2.7	3.3	2.3	3.2	2.9
	短径 (μm)	2.2	2.3	1.7	2.2	2.0
	個／ $100\mu\text{m}^2$	14	11	12	16	10
繊維度 (dtex)		50	48	48	50	53
強度 (cN／dtex)		1.9	2.1	2.1	1.7	1.9
伸度 (%)		40	53	54	41	45
180℃の収縮率 (%)		3	3	4	3	4
限界酸素指数		26.2	25.8	26.0	26.0	26.2
ドリップ性		○	○	○	○	○
アイロンセット性 (180℃セット)	融着	○	○	○	○	○
	縮れ／糸切れ	○	○	○	○	○
	ロッドアウト性	○	○	○	○	○
	カール保持性	○	○	○	○	○

実施例56～61

L/D=20の二軸押出機PCM43（池貝（株）製）を用いて、水分量100ppm以下に乾燥させたポリエチレンテレフタレートとポリアリレートおよびホスファイト系化合物を表18に示す比率で、ドライブレンドした後に、同方向回転で、シリンダー設定温度を250～270℃、Q/R=1.5として熔融混練を行い、組成物を得た。水分量100ppm以下に乾燥させた組成物100重量部に対し、表18に示すリン系難燃剤10重量部を添加し、同様の条件で熔融混練操作を繰り返した。熔融混練により得られた組成物を水分量100ppm以下に乾燥させた後に、260～280℃でノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下30mmの位置に設置した水温50

℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を80℃の温水浴中で延伸を行い、4倍延伸糸とし、180℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が50d tex前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

表18

	実施例					
	56	57	58	59	60	61
ポリエチレンテレフタレート* ³ (部)	85	85	75	85		
ポリエチレンテレフタレート* ¹ (部)					85	
ポリエチレンテレフタレート* ¹⁶ (部)						75
ポリアリレート* ⁴ (部)	15		25		15	25
ポリアリレート* ¹⁴ (部)		15		15		
リン系難燃剤* ¹⁵ (部)	10					
リン系難燃剤* ⁹ (部)		10	10	10		
リン系難燃剤* ¹⁷ (部)						10
ホスファイト系抗酸化剤* ⁶ (部)	1	1		1	2	2
ホスファイト系抗酸化剤* ⁸ (部)			3			

得られた組成物、繊維について、(B)成分の分散径/個数、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、アイロンセット性を評価した。結果を表19に示す。

表 19

		実 施 例								
		56	57	58	59	60	61			
(B) 成分の 平均分散径／個数	長径 (μm)	2.0	2.3	1.8	2.2	2.0	2.1			
	短径 (μm)	1.7	1.6	1.4	1.5	1.5	1.8			
	個／100 μm^2	8	6	10	9	10	9			
織度 (dtex)		47	52	48	51	52	53			
強度 (cN/dtex)		2.1	2.0	2.1	1.8	2.0	1.8			
伸度 (%)		56	53	40	48	52	42			
180°Cの収縮率 (%)		2	3	3	4	3	3			
限界酸素指数		25.4	25.6	26.0	25.3	25.2	25.8			
ドリップ性		○	○	○	○	○	○			
アイロンセット性 (180°Cセット)	融着	○	○	○	○	○	○			
	縮れ／糸切れ	○	○	○	○	○	○			
	ロッドアウト性	○	○	○	○	○	○			
	カール保持性	○	○	○	○	○	○			

比較例 10～11

表 20 に示す比率で、水分量 100 ppm 以下に乾燥させたポリエチレンテレフタレート、ポリアリレートおよびリン系難燃剤をドライブレンドした後に、 $L/D=38$ の二つの投入口二軸押出機 TEX44SS（日本製鋼所（株）製）を用いて、同方向回転で、シリンダー設定温度を 250～270℃、 $Q/R=0.5$ として熔融混練を行い、組成物を得た。得られた組成物を水分量 100 ppm 以下に乾燥させた後に、260～280℃でノズル径 0.5mm の丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下 30mm の位置に設置した水温 50℃ の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を 80℃ の温水浴中で延伸を行い、4 倍延伸糸とし、180℃ に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が 50 dtex 前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

表 20

	実施例		比較例		
	62	63	10	11	12
ポリエチレンテレフタレート* ³ (部)	75	85	100	75	75
ポリアリレート* ⁴ (部)	25	15		25	25
リン系難燃剤* ¹⁵ (部)	10	10	10	10	10
ホスファイト系抗酸化剤* ⁶ (部)	1	1			
フェノール系抗酸化剤* ² (部)					1

* 2：旭電化工業（株）製、アデカスタブ AO-60

実施例 62

表 20 に示す比率で、水分量 100 ppm 以下に乾燥させたポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、リン系難燃剤およびホスファイト系化合物をドライブレンドした後に、 $L/D=20$ の二軸押出機 PCM4

3（池貝（株）製）を用いて、同方向回転で、シリンダー設定温度を250～270℃、 $Q/R=3.0$ として熔融混練を行い、組成物を得た。得られた組成物を水分量100ppm以下に乾燥させた後に、260～280℃でノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下30mmの位置に設置した水温50℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を80℃の温水浴中で延伸を行い、4倍延伸糸とし、180℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊度が50d tex前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

比較例12

表20に示す比率で、水分量100ppm以下に乾燥させたポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、リン系難燃剤およびフェノール系酸化剤をドライブレンドした後に、 $L/D=38$ の二軸押出機TEX44SS（日本製鋼所（株）製）を用いて、同方向回転で、シリンダー設定温度を250～270℃、 $Q/R=1.5$ として熔融混練を行い、組成物を得た。得られた組成物を水分量100ppm以下に乾燥させた後に、260～280℃でノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下30mmの位置に設置した水温50℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を80℃の温水浴中で延伸を行い、4倍延伸糸とし、180℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊度が50d tex前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

実施例63

表20に示す比率で、水分量100ppm以下に乾燥させたポリエチレ

ンテレフタレート、ポリアリレート、リン系難燃剤およびホスファイト系化合物をドライブレンドした後に、 $L/D=60$ の二軸押出機BT-30-S2S（（株）プラスチック工学研究所製）を用いて、同方向回転で、シリンダー設定温度を $250\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、 $Q/R=0.5$ として溶融混練を行い、得られた組成物を水分量 100 ppm 以下に乾燥させた。再度同様の溶融混練操作を繰り返した。得られた組成物を水分量 100 ppm 以下に乾燥させた後に、 $260\sim 280^{\circ}\text{C}$ でノズル径 0.5 mm の丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて溶融ポリマーを吐出し、口金下 30 mm の位置に設置した水温 50°C の水浴中で冷却し、 100 m/分 の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を 80°C の温水浴中で延伸を行い、4倍延伸糸とし、 180°C に加熱したヒートロールを用いて、 100 m/分 の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が 50 d tex 前後のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

得られた組成物、繊維について、（B）成分の分散径／個数、強伸度、熱収縮率、限界酸素指数、ドリップ性、アイロンセット性を評価した。結果を表21に示す。

表 2 1

		実施例			比較例		
		62	63	10	11	12	
(B) 成分の 平均分散径／個数	長径 (μm)	25	20	-	-	-	
	短径 (μm)	18	17	-	-	-	
	個／100 μm ²	1	1	-	-	-	
繊維度 (dtex)		48	53	50	52	51	
強度 (cN／dtex)		1.6	1.6	2.5	2.0	1.7	
伸度 (%)		40	42	72	46	38	
180℃の収縮率 (%)		11	7	9	15	8	
限界酸素指数		25.5	25.1	25.0	25.3	25.4	
ドリップ性		△	△	×	△	△	
アイロンセット性 (180℃セット)	融着	△	×	△	×	×	
	縮れ／糸切れ	△	△	△	×	△	
	ロッドアウト性	△	△	△	△	△	
	カール保持性	○	-	△	-	-	

比較例 1 1 と比較例 1 2 ではポリエチレンテレフタレートとポリアリレートは相分離を起こしており、相溶した状態ではないが、分散して海島構造も形成していないため、分散径を評価することはできなかった。

実施例 6 4 ～ 6 8

水分量 1 0 0 p p m 以下に乾燥させたポリエステルとポリアリレートの混合物 1 0 0 重量部に対し、リン系難燃剤およびホスファイト系抗酸化剤を表 2 2 に示す比率で混合物し、着色用ポリエステルペレット P E S M 6 1 0 0 B L A C K (大日精化工業(株)製、カーボンブラック含有量 3 0 %) 1 . 5 重量部を添加してドライブレンドし、ギアポンプ(容量 1 . 2 c c)、紡糸ノズル(ϕ 0 . 5 mm、2 0 ホール、丸断面)を有する二軸押出機(ϕ 5 0 mm、L/D=3 0)を用いて、シリンダー温度 2 9 0 °C、紡糸ヘッド温度 2 7 5 °C、Q/R=1 . 5 の条件で、熔融混練、紡糸した。紡糸ノズルより紡出される紡出糸条を、口金下 3 0 mm の位置に設置した水温 5 0 °C の水浴中で冷却し、1 0 0 m/分の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を 8 0 °C の温水浴中で延伸を行い、4 倍延伸糸とし、2 0 0 °C に加熱したヒートロールを用いて、1 0 0 m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が 5 0 d t e x 前後のポリエステル系繊維(マルチフィラメント)を得た。

表 2 2

	実 施 例											
	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73		
ポリエステル*3 (部)	85	75		50	85	85	85	75				
ポリエステル*18 (部)			75									
ポリエステル*19 (部)				25								
ポリエステル*20 (部)									75			
ポリエステル*21 (部)										85		
ポリアリレート*4 (部)	15	25	25	25	15	15	15	25	25	15		
リン系難燃剤*15 (部)	10	10	10	5		10	10	10	10	10		
リン系難燃剤*17 (部)					10							
ホスファイト系抗酸化剤*6 (部)	1	1	1	1	1	1			1	1		
ホスファイト系抗酸化剤*8 (部)							1	1				

- * 3 : カネボウ合繊 (株) 製、ベルベット EFG-85A、IV=0.85
- * 18 : ユニチカ (株) 製、SA-1206、IV=1.07
- * 19 : Huviss 社製、SBT-3
- * 20 : イーストマンケミカルカンパニー社製、Easter6763
- * 21 : KOLON 社製、NOPLA KE831
- * 4 : ユニチカ (株) 製、U-100、IV=0.60
- * 15 : 大八化学工業 (株) 製、PX-200
- * 17 : 旭電化工業 (株) 製、FP-700
- * 6 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ PEP-36
- * 8 : 旭電化工業 (株) 製、アデカスタブ 522A

実施例 69～73

水分量 100 ppm 以下に乾燥させたポリエステルとポリアリレートの混合物 100 重量部に対し、リン系難燃剤およびホスファイト系抗酸化剤を表 22 に示す比率で混合物し、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK (大日精化工業 (株) 製、カーボンブラック含有量 30%) 1.5 重量部を添加してドライブレンドし、ギアポンプ (容量 1.2 cc)、紡糸ノズル ($\phi 0.5$ mm、20 ホール、丸断面) を有するタンデム押出機 (第一の押出機: 二軸押出機、 $\phi 40$ mm、 $L/D=25$; 第二の押出機: 一軸押出機、 $\phi 50$ mm、 $L/D=25$) を用いて、第一の押出機のシリンダー温度 290℃、 $Q/R=1.5$ 、第二の押出機のシリンダー温度 280℃、紡糸ヘッド温度 270℃ の条件で熔融混練、紡糸した。紡糸ノズルより紡出される紡出糸条を、口金下 30 mm の位置に設置した水温 50℃ の水浴中で冷却し、100 m/分の速度で巻き取って紡出糸を得た。得られた紡出糸を 80℃ の温水浴中で延伸を行い、4 倍延伸糸とし、200℃ に加熱したヒートロールを用いて、100 m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維織度が 50 dtex 前後のポリエステル

ル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

比較例 13

水分量 100 ppm 以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート（ベルベット EFG-10、カネボウ合繊（株）製）75 重量部、ポリアリレート（U-100、ユニチカ（株）製）25 重量部、トリフェニルホスフェート 10 重量部、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量 30%）1.5 重量部を添加してドライブレンドし、実施例 64 と同様に、単繊維繊度が 53 dtex のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

比較例 14

水分量 100 ppm 以下に乾燥したポリエチレンテレフタレート（ベルベット EFG-10、カネボウ合繊（株）製）75 重量部、ポリアリレート（U-100、ユニチカ（株）製）25 重量部、トリフェニルホスフェート 10 重量部、着色用ポリエステルペレット PESM6100 BLACK（大日精化工業（株）製、カーボンブラック含有量 30%）1.5 重量部を添加してドライブレンドし、実施例 69 と同様に、単繊維繊度が 51 dtex のポリエステル系繊維（マルチフィラメント）を得た。

実施例 64～73 および比較例 13～14 で得られた繊維について、強伸度、熱収縮率、の測定結果、難燃性評価として、限界酸素指数、ドリップ性の評価結果、人工毛髪の評価として、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した結果、光沢、および表面突起の平均の大きさ／個数を表 23 および表 24 に示す。

実施例 6 4～7 3 の繊維は、繊維表面に微細な突起が形成されており、適度なつや消し性を有していた。

表 2 4

		比較例	
		13	14
繊維度 (dtex)		53	51
強度 (cN/dtex)		2.5	2.7
伸度 (%)		48	54
180℃の収縮率 (%)		8	6
限界酸素指数		24.8	25.1
ドリップ性		×	×
表面突起の平均の 大きさ/個数	長径 (μm)	—	—
	短径 (μm)	—	—
	高さ (μm)	—	—
	個/ $100\mu\text{m}^2$	—	—
光沢		×	×
アイロンセット性 (180℃セット)	融着	×	×
	縮れ/糸切れ	△	△
	ロッドアウト性	×	×
	カール保持性	○	○

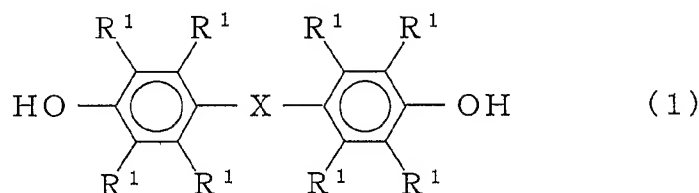
比較例 1 3 および 1 4 の (B) 成分の平均分散径は、分散状態が悪く、評価できず。

産業上の利用可能性

本発明により、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、セット性に優れ、繊維のつやがコントロールされたポリエステル系繊維およびそれを用いた人工毛髪が得られる。また、熔融混練と熔融紡糸を同時または連続で行うことにより、製造工程を短縮でき、効率よく、低コストでポリエステル系繊維を製造することができる。

請求の範囲

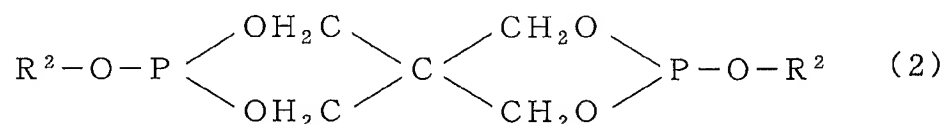
1. (A) ポリアルキレンテレフタレートまたはポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル的一种以上からなるポリエステル、(B) ポリアリレートおよび (C) ホスファイト系化合物を含む組成物からなるポリエステル系繊維。
2. ポリエステル (A) とポリアリレート (B) 成分の重量比が、(A) / (B) = 90 / 10 ~ 70 / 30 であり、ポリエステル (A) およびポリアリレート (B) 成分の合計 100 重量部に対して、ホスファイト系化合物 (C) の添加量が 0.05 ~ 5 重量部である請求の範囲第 1 項記載のポリエステル系繊維。
3. ポリエステル (A) が、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートよりなる群から選択される少なくとも 1 種のポリマーである請求の範囲第 1 項記載のポリエステル系繊維。
4. ポリアリレート (B) が、テレフタル酸およびその誘導体とイソフタル酸およびその誘導体の混合物と一般式 (1) :



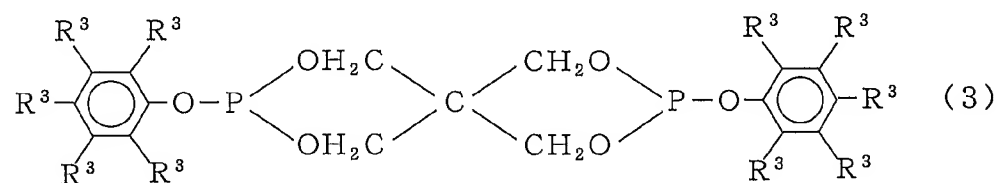
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1, 3-フェニレンジイソプロピリデン基または 1, 4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。) で表されるビスフェノール化合物とか

ら得られるポリアリレートである請求の範囲第1項記載のポリエステル系繊維。

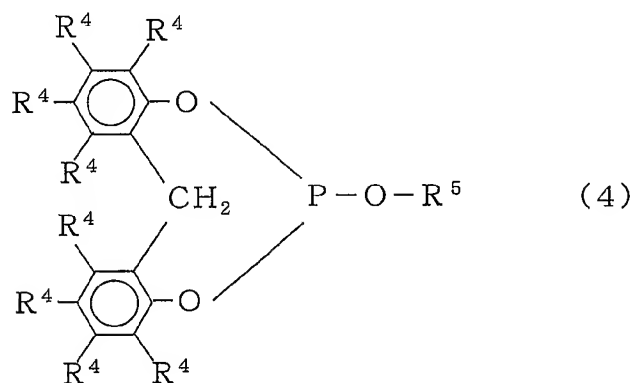
5. ホスファイト系化合物 (C) が、トリアルキルホスファイト類、トリアリルホスファイト類、アルキルアリルホスファイト類および一般式 (2) ~ (5) :



(式中、 R^2 は炭素数4~20の直鎖または分岐を有する炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい)、

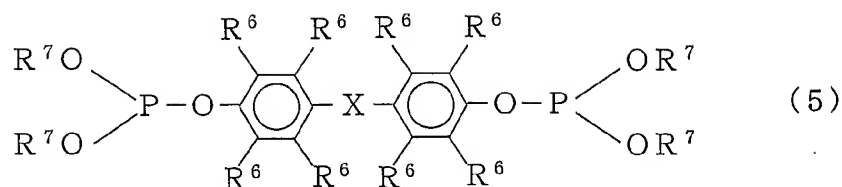


(式中、 R^3 は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい)、



(式中、 R^4 は水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^5 は炭素数4~20の炭化水素基または炭素数6~20の芳香族炭化水素基である

。)、

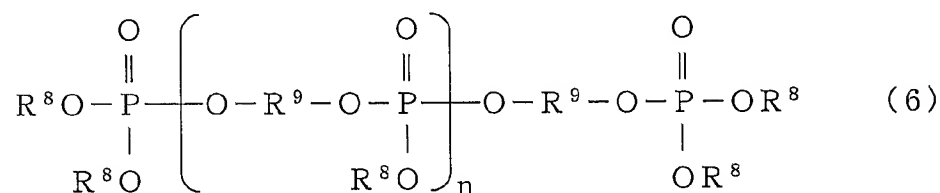


(式中、 R^6 は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^7 は炭素数4～20の炭化水素基または炭素数6～20の芳香族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 X はメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1,3-フェニレンジイソプロピリデン基または1,4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。)で表されるホスファイト系化合物よりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項記載のポリエステル系繊維。

6. ポリエステル(A)中にポリアリレート(B)が直径0.1～15 μm 、短径0.05～10 μm の大きさで分散している請求の範囲第1項記載のポリエステル系繊維。
7. さらに、前記組成物が、難燃剤を含む請求の範囲第1項記載のポリエステル系繊維。
8. 難燃剤が、リン系難燃剤(D)である請求の範囲第7項記載のポリエステル系繊維。
9. ポリエステル(A)とポリアリレート(B)成分の重量比が、(A)/(B) = 90/10～70/30であり、(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して、リン系難燃剤(D)の添加量がリン原子量換算で0.05～10重量部である請求の範囲第8項記載のポリエステル系繊維。

10. リン系難燃剤 (D) が、ホスフェート系化合物、ホスホネート系化合物、ホスフィネート系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、ホスホナイト系化合物、ホスフィナイト系化合物、ホスフィン系化合物および縮合リン酸エステル化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物である請求の範囲第 8 項記載のポリエステル系繊維。

11. リン系難燃剤 (D) が、一般式 (6) :

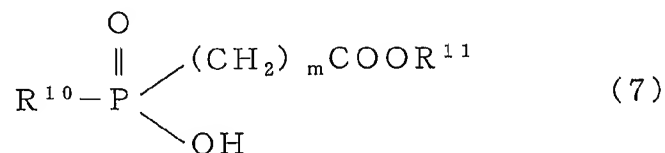


(式中、 R^8 は 1 価の芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 R^9 は 2 価の芳香族炭化水素基であり、2 個以上含まれる場合、それらは同一であってもよく異なってもよい、 n は 0 ~ 15 を示す) で表わされる縮合リン酸エステル化合物である請求の範囲第 8 項記載のポリエステル系繊維。

12. 前記難燃剤が、反応型リン系難燃剤である請求の範囲第 7 項記載のポリエステル系繊維。

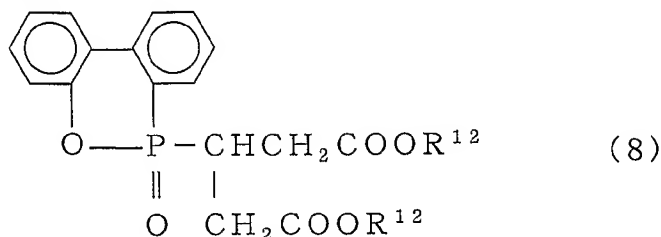
13. ポリエステル (A) が、反応型リン系難燃剤が共重合された熱可塑性共重合ポリエステルである請求の範囲第 12 項記載のポリエステル系繊維。

14. 前記反応型リン系難燃剤が、一般式 (7) ~ (12) :

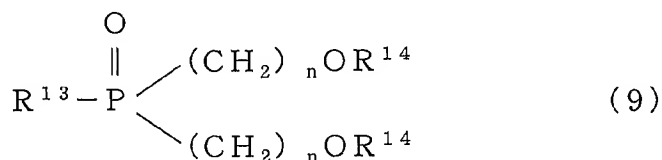


(式中、 R^{10} は炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基または炭素数 6 ~

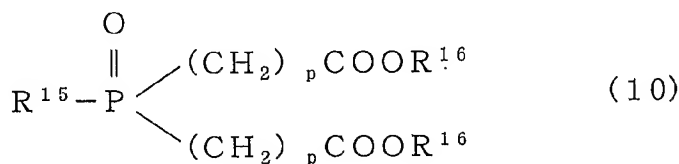
12の芳香族炭化水素基、 R^{11} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、 m は1～11の整数を示す)、



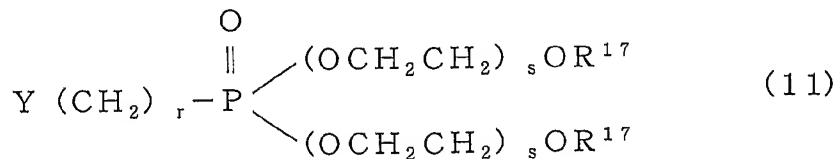
(式中、 R^{12} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい)、



(式中、 R^{13} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 R^{14} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 n は1～12の整数を示す)、

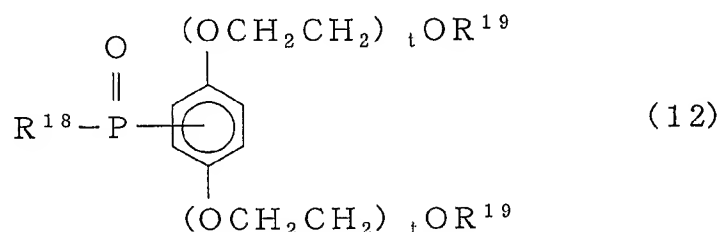


(式中、 R^{15} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 R^{16} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 p は1～11の整数を示す)、



(式中、 R^{17} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基で

あり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、Yは水素原子、メチル基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、r、sはそれぞれ1～20の整数を示す)、



(式中、 R^{18} は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 R^{19} は水素原子または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であってもよく異なってもよい、 t は1～20の整数を示す)で表されるリン含有化合物よりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第12項記載のポリエステル系繊維。

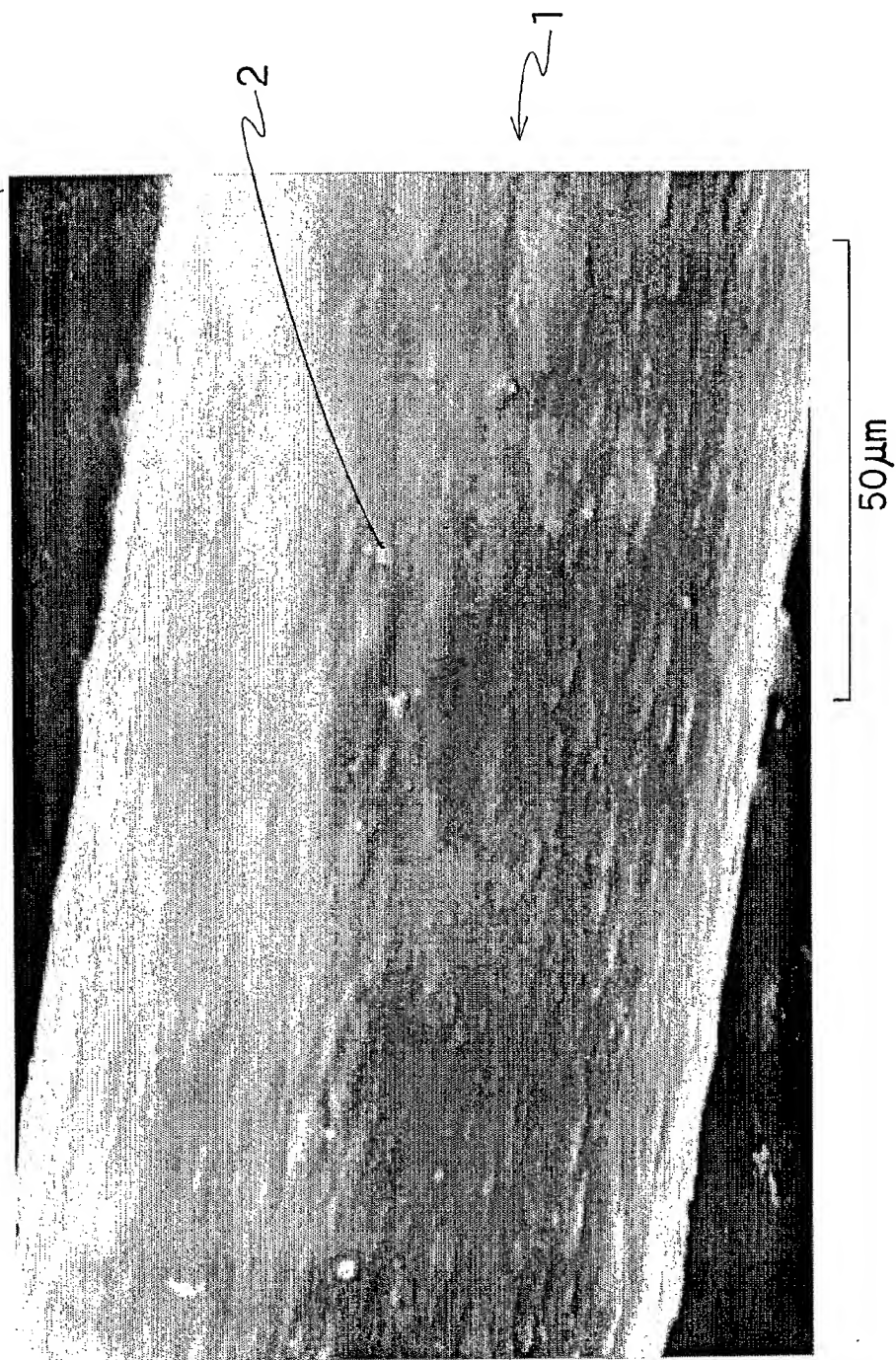
15. 二軸押出機を用いて、混練温度が240～310℃で、 Q/R が0.2～2.0の条件で、前記(A)成分、(B)成分、および(C)成分を熔融混練する請求の範囲第6項記載のポリエステル系繊維の製造方法。
16. 前記組成物をギアポンプと紡糸ノズルを有する押出機を用いて直接熔融紡糸して得られる請求の範囲第1項記載のポリエステル系繊維の製造方法。
17. 繊維表面に微細な突起を有している請求の範囲第1項記載のポリエステル系繊維。
18. 前記突起の長径が0.2～20 μm 、短径が0.1～10 μm 、高さが0.1～2 μm であり、繊維表面100 μm^2 あたり少なくとも1個の突起が存在する請求の範囲第17項記載のポリエステル系繊維。
19. 請求の範囲第1項記載のポリエステル系繊維からなる難燃性ポリエス

テル系繊維。

20. 請求の範囲第 1 項記載のポリエステル系繊維からなる人工毛髪。

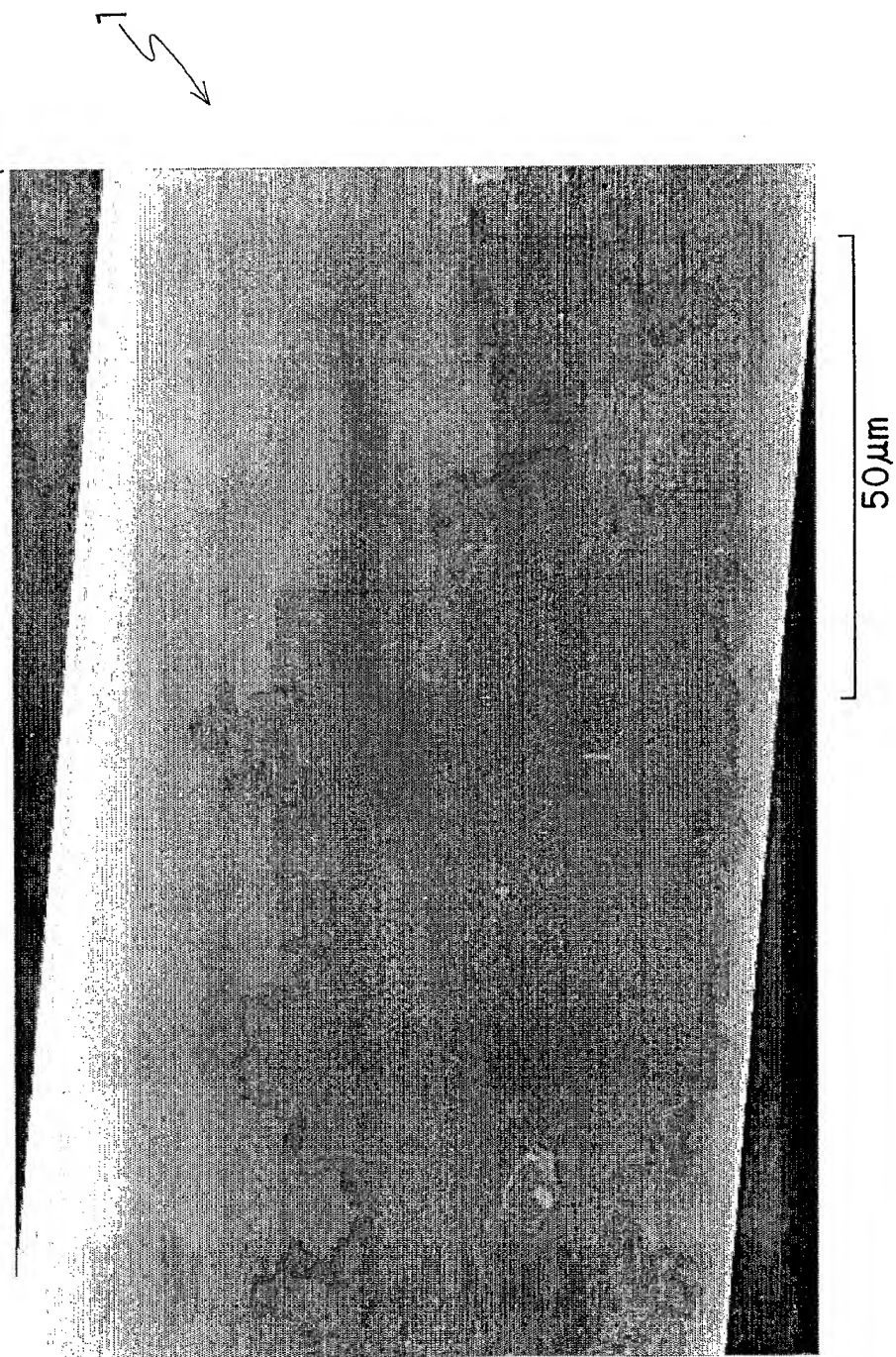
1/5

FIG. 1



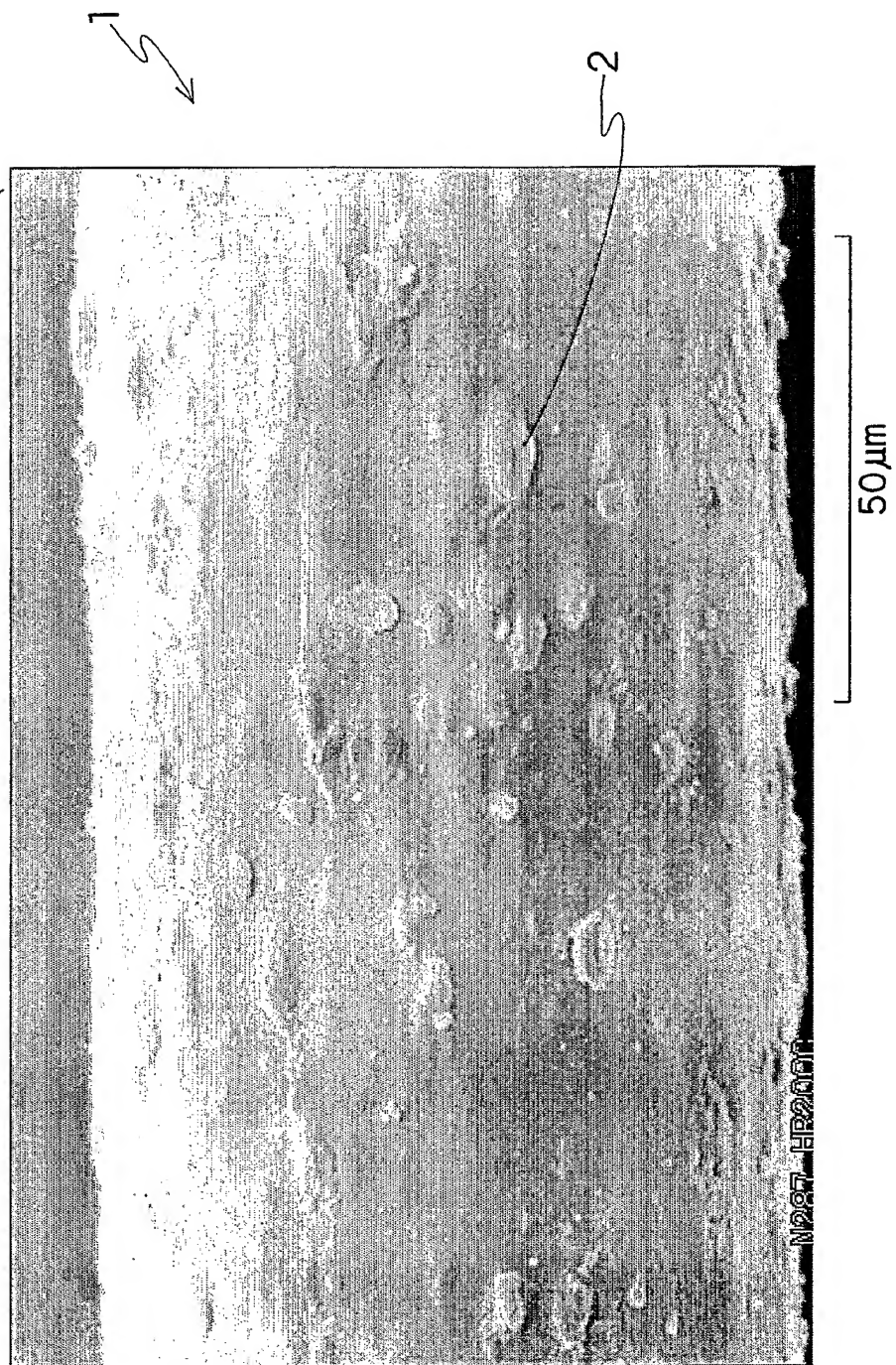
2/5

FIG. 2



3/5

FIG. 3



4/5

FIG. 4

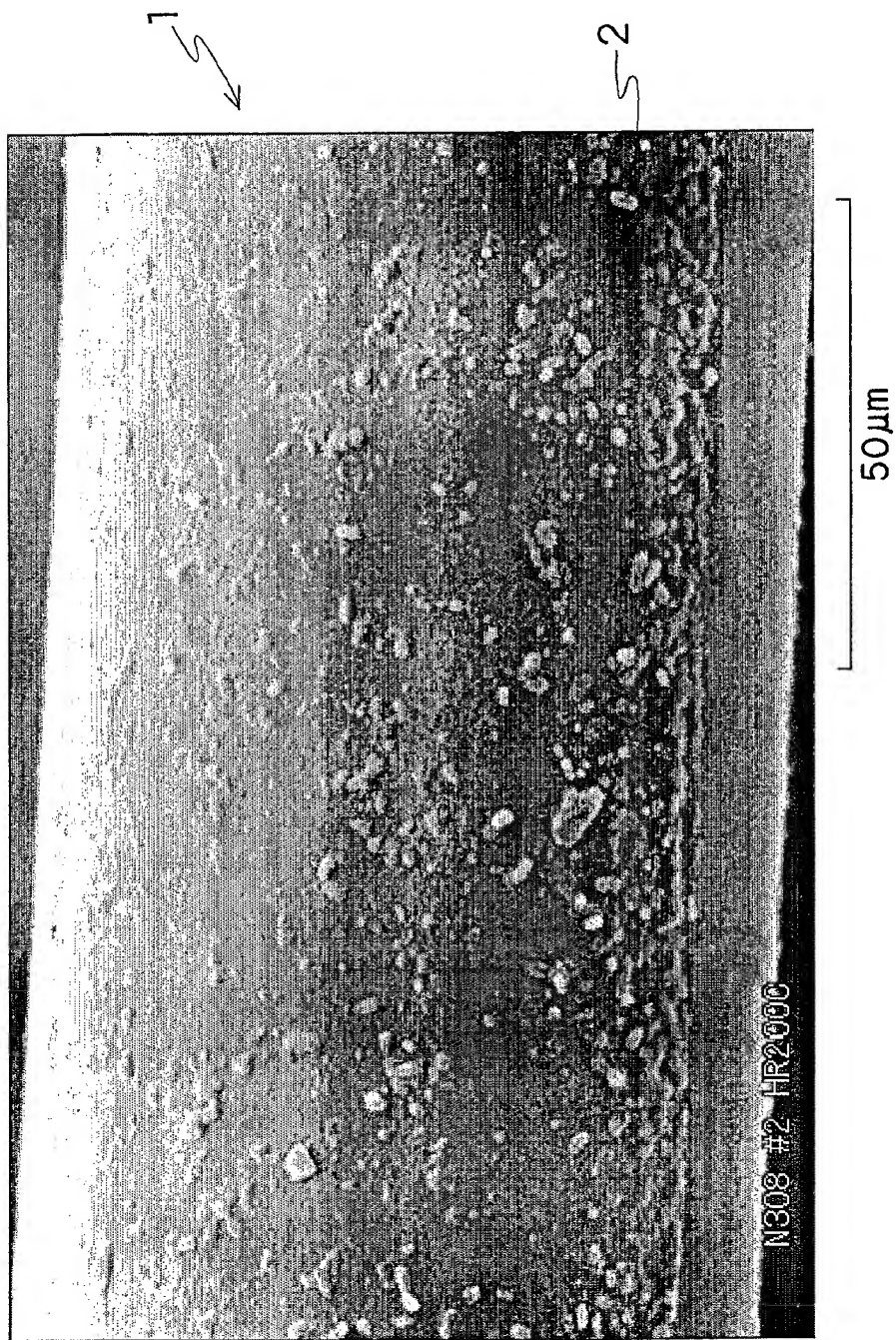
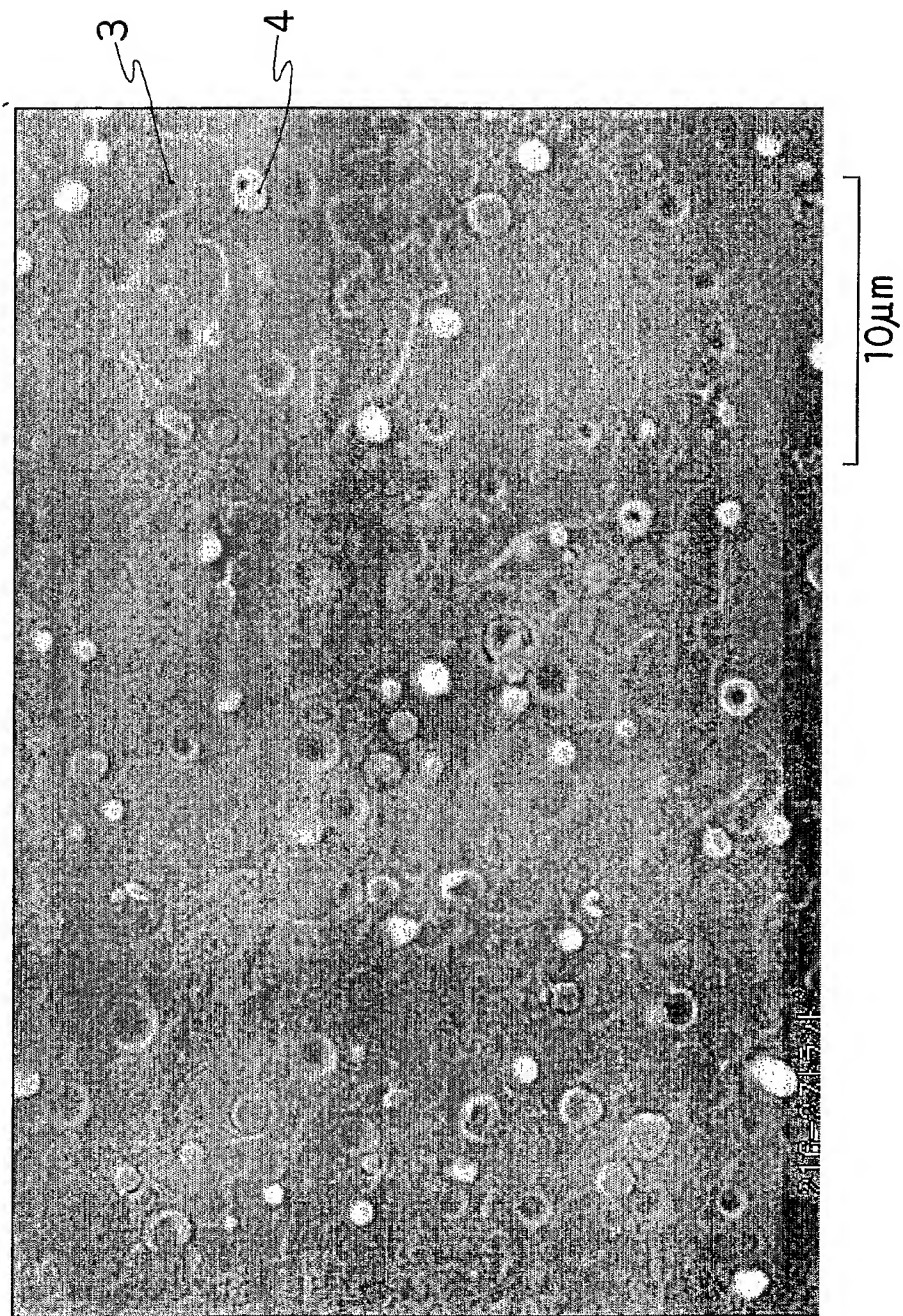


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D01F6/92, A41D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F6/92, A41D3/00, C08L67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 61-245309 A (Unitika Ltd.), 31 October, 1986 (31.10.86), Full text (Family: none)	1-7, 15-20 8-14
Y	JP 10-219519 A (Toray Industries, Inc.), 18 August, 1998 (18.08.98), Full text (Family: none)	8-11
Y	US 4127590 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 28 November, 1978 (28.11.78), Full text & JP 52-47891 A & DE 2646218 A & FR 2327996 A & GB 1534092 A & US 4157436 A & CA 1075848 A & CA 1077499 A & IT 1078706 B & DE 2660334 C	12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2002 (21.10.02)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07282

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 403968 A (Hoechst AG), 27 December, 1990 (27.12.90), & DE 89007506 A & CA 2019313 A & JP 3-27105 A & MX 173952 B	12-14
A	GB 1558308 A (Bayer AG), 19 December, 1979 (19.12.79), Full text & IT 7819571 A & DE 2702051 A & JP 53-94624 A & FR 2378879 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/92 A41D3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/92 A41D3/00 C08L67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 61-245309 A (ユニチカ株式会社), 1986. 10.31 全文参照	1-7, 15-20
Y	(ファミリーなし)	8-14
Y	J P 10-219519 A (東レ株式会社), 1998. 0 8.18 全文参照 (ファミリーなし)	8-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.10.02

国際調査報告の発送日

05.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実



4S 9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 4127590 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha) , 1 978. 11. 28, 全文参照 &JP 52-47891 A &DE 2646218 A &FR 2327996 A &GB 1534092 A &US 4157436 A &CA 1075848 A &CA 1077499 A &IT 1078706 B &DE 2660334 C	12-14
Y	EP 403968 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) , 199 0. 12. 27, 全文参照 &DE 89007506 A &CA 2019313 A &JP 3-27105 A &MX 173952 B	12-14
A	GB 1558308 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) , 197 9. 12. 19, 全文参照 &IT 7819571 A &DE 2702051 A &JP 53-94624 A &FR 2378879 A	1-20